

Ansbert Peter Lotz

ÜBER DIE BEDEUTUNG VON ZEITKONSTANTEN
BEI DER BESCHREIBUNG BIOLOGISCHER UND
CHEMISCHER STRAHLENWIRKUNGEN SOWIE
DEREN BESTIMMUNG MIT HILFE VON
VERSUCHEN MIT IMPULSMODULIRTER
IONISIERENDER STRAHLUNG

Frankfurt am Main 1962

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik in Frankfurt a. M.

Direktor: Prof. Dr. Dr. Dr. B. Rajewsky

Über die Bedeutung von Zeitkonstanten bei der Beschreibung
biologischer und chemischer Strahlenwirkungen sowie deren
Bestimmung mit Hilfe von Versuchen mit impulsmodulierter
ionisierender Strahlung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
JOHANN-WOLFGANG-GOETHE-UNIVERSITÄT
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
ANSBERT PETER LOTZ
aus Seligenstadt

1962

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität in
Frankfurt am Main.



1. Referent: Prof. Dr. B. RAJEWSKY
2. Referent: Prof. Dr. J. STAUFF

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 1962

Inhaltsverzeichnis

I. Grundlagen und Problemstellung

=====

Kapitel A

=====

Seite

Die Beschreibung dosis- und dosisleistungsabhängiger

Strahlenreaktionen

- | | |
|---|----|
| 1. Reaktionsmechanismus und charakterisierende Größen bei allein von der Energie abhängigen Strahlenwirkungen | 1 |
| 2. Dosisleistungsabhängige Strahlenreaktionen und der Begriff des "Zeitfaktors" | 7 |
| 3. Verschiedene Bestrahlungsmethoden und ihre Anwendung zur Aufklärung des Wirkungsmechanismus' bei dosisleistungsabhängigen Strahlenreaktionen | 15 |

Kapitel B

=====

Möglichkeiten einer biophysikalischen Begründung der Dosisleistungsabhängigkeit von Strahlenwirkungen

- | | |
|---|----|
| 1. Mehrtrefferreaktionen mit zeitlicher Kopplung zwischen den Einzeltreffern | 18 |
| 2. Reaktionskinetische Erklärung einer Dosisleistungsabhängigkeit bei Reaktionen in verdünnten wässrigen Lösungen (indirekte Wirkungen) | 24 |
| 3. Die Dosisleistungsabhängigkeit der Ausbeute bei Kettenreaktionen als Folge einer bimolekularen Kettenabbruchreaktion | 31 |

Kapitel C

=====

Aufgabenstellung bei der vorliegenden Arbeit

39

II. Die Methode der Ultrafraktionierung und ihre Aussagen

Seite

Kapitel A

=====

Charakterisierung der Methode

43

Kapitel B

=====

Aussagen der Ultrafraktionierungsversuche

1. Untersuchung des Effektes bei gleichbleibender mittlerer Dosisleistung und Gesamtdosis in Abhängigkeit von der Impulsfrequenz (Frequenz-Effekt-Kurve)
 - I. Ableitung der Grenzwerte der Frequenz-Effekt-Kurve aus der Dosisleistungsabhängigkeit 48
 - II. Berechnung der Frequenz-Effekt-Kurve für ein Zweitrefferrmodell mit zeitlicher Kopplung zwischen den Einzeltreffern 51
 - III. Herleitung und Diskussion der Frequenz-Effekt-Kurven für ein allgemeines reaktionskinetisches Modell 57
2. Darstellung und Analyse der nichtstationären Vorgänge unter Impulsbestrahlung
 - I. Methode der Untersuchung 68
 - II. Beispiel für den Verlauf der Übergangsfunktionen 72

III. Experimentelle Untersuchungen mittels ultrafraktionierter Strahlung an wässrigen Lösungen von Chloralhydrat

Kapitel A

=====

Problemstellung und Folgerungen aus den früheren Untersuchungen anderer Autoren

75

Kapitel B

=====

Methode der Untersuchung

1. Leitfähigkeitsmeßzelle, Wasser, Versuchsmaterial, Bestrahlungsbedingungen 80
2. Berechnung der absorbierten Energie in Abhängigkeit von der Konzentration der Chloralhydratlösungen 84

3. Elektrische Meßmethode für die Messungen unter kontinuierlicher Bestrahlung	90
4. Auswertung der Dosis-Effekt-Kurven	91
5. Apparatur und elektrische Meßmethode für die Darstellung der Übergangsfunktionen unter Impulsbestrahlung	93

Kapitel C

=====

Untersuchung des Reaktionsablaufs bei 20° C in Abhängigkeit von der Dosisleistung

1. Ergebnisse der kontinuierlichen Bestrahlungsversuche mit reaktionskinetischer Deutung	103
2. Messung und Interpretation der Anstiegs- und Abklingkurven der Reaktionsgeschwindigkeit während einer Impulsbestrahlung	108
3. Messung und Interpretation der Frequenz-Effekt-Kurve	117

Kapitel D

=====

untersuchung des Reaktionsablaufs in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 12° C und 50° C

1. Ergebnisse der kontinuierlichen Bestrahlungsversuche	122
2. Ergebnisse der Impulsbestrahlungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 12° C und 50° C	126
3. Quantitativer Vergleich der Resultate mit den Ergebnissen anderer Autoren	129

Kapitel E

=====

Untersuchung des Reaktionsablaufs in Abhängigkeit von der Chloralhydrat-Konzentration

1. Ergebnisse der Versuche unter kontinuierlicher Bestrahlung	132
2. Interpretation der Konzentrationsabhängigkeit der Größe B	135

IV. Zusammenfassung	142
=====	

V. Anhang

146

VI. Literaturverzeichnis

Kapitel A

Literatur zum I. und II. Teil

155

Kapitel B

Literatur zum III. Teil

159

Kapitel C

Zusammenfassende Werke zu den hier behandelten Problemen

160

Grundlagen und Problemstellung

Kapitel A

Die Beschreibung dosis- und dosisleistungsabhängiger Strahlenreaktionen

1. Reaktionsmechanismus und charakterisierende Größen bei allein von der Energie abhängigen Strahlenwirkungen

In einfachen Fällen sind die Wirkungen, die durch energiereiche Strahlen an biologischen oder chemischen Systemen hervorgerufen werden, allein eine Funktion der absorbierten Energie, d.h. der Anzahl im bestrahlten Medium gebildeter Ionenpaare. Bei der phänomenologischen Betrachtung der Reaktion erscheint es dann zunächst sinnvoll, den Effekt - die Anzahl umgewandelter Moleküle oder abgetöteter Bakterien - in Beziehung zu setzen zu der dazu aufgewandten Energie und diese "Energieausbeute" als charakterisierende Größe für die Strahlenreaktion aufzufassen. Es ist aber leicht einzusehen, daß die experimentelle Bestimmung einer derartigen Größe zwar nur geringen Aufwand erfordert - ein Wert kann aus einer einzigen gemessenen Dosis und dem dazugehörigen Effekt bestimmt werden - ihr Aussagewert jedoch sehr beschränkt ist, da nur bei einer linearen Dosis-Effekt-Beziehung diese Energieausbeute vom Grade des Effektes unabhängig ist. In allen anderen Fällen ist ein Einzelwert der Ausbeute nur in bezug auf einen bestimmten, anzugebenden Schädigungsgrad definiert und hängt in komplizierter Weise von der Größe des Effektes ab. Eine allgemeine Beschreibung der Energieausbeute muß deshalb unter Einbeziehung von Informationen über den Reaktionsmechanismus von der theoretischen Interpretation der ganzen Dosis-Effekt-Kurve ausgehen. Aus der mathematischen Beziehung zwischen Effekt (E) und absorbierter Energie bzw. der Dosis (D) $E = E(D)$ ergibt sich dann die Ausbeute (Y) als erste Ableitung des Effektes nach der Dosis: $Y = dE(D)/dD$. Sie läßt sich durch geeignete

von der Interpretation der Strahlenwirkung abhängige Parameter charakterisieren, zu deren Bestimmung wiederum die ganze Dosis-Effekt-Kurve heranzuziehen ist.

Mathematisch werden allein von der Energie abhängige Strahlenwirkungen beschrieben durch Dosis-Effekt-Beziehungen, die als energetische Größe nur das Produkt aus Dosisleistung und Zeit - nicht aber Zeit oder Dosisleistung getrennt - enthalten. Für den Wirkungsmechanismus ist charakteristisch, daß in solchen Fällen jede einzelne der primär durch die Strahlung umgewandelten Einheiten unabhängig von den anderen und deren augenblicklicher Konzentration mit gleicher Wahrscheinlichkeit zum Effekt beiträgt. Wird diese Voraussetzung verletzt, indem etwa Reaktionen der primär umgewandelten Einheiten unter sich auftreten oder bestimmte zeitliche Bindungen zwischen einzelnen zum Effekt führenden Primärprozessen bestehen müssen, so ist diese Strahlenreaktion nicht mehr allein von der applizierten Energie abhängig, sondern auch von deren zeitlichen Verteilung.

Auf allgemeinsten Basis kann man sich zur Interpretation von manchen Strahlenwirkungen der Vorstellungen der Treffertheorie bedienen (BLAU und ALTENBURGER, CROWTHER, DELBRÜCK, DESSAUER, GLOCKER, JORDAN, LACASSAGNE, LANGENDORFF, LEA, RAJEWSKY, SOMMERMEYER, TIMOFEEFF-RESSOVSKY, ZILMER) und mit ihrer Hilfe eine Beziehung zwischen dem durch Strahlung ausgelösten chemischen oder biologischen Effekt und der applizierten Dosis herleiten. Mit Erfolg wurde diese Theorie bisher vor allem auf Systeme angewandt, bei denen sich der Effekt als direkte Folge weniger mikrophysikalischer Ereignisse innerhalb oder in der unmittelbaren Nähe funktionswichtiger Einheiten ergibt, so auf Abtötungsversuche an Viren und Bakterien sowie Inaktivierungsversuche an Fermentmolekülen. Ohne zunächst nähere Konkretisierung der Begriffe führt man dabei das Zustandekommen einer Strahlenwirkung auf "Treffer" innerhalb eines räumlich begrenzten Bezirks, dem "empfindlichen Volumen", zurück. Die "Treffer" sind in der klassischen Theorie der "direkten Strahlenwirkungen" als statistisch auftretende, physikalische Ereignisse aufzufassen, die mit den Absorptionsprozessen der Strahlung zusammenhängen und somit dosisproportional erfolgen. Nach einem Vorschlag von JORDAN sieht man heute allgemein die effektbestimmenden physikalischen Ereignisse in den Primärionisationen.

Als für den "Wirkungsmechanismus" charakteristische Größe gewinnt man aus der treffertheoretischen Analyse der Dosis-Effekt-Kurve die Anzahl der "Treffer", die im "empfindlichen Volumen" auftreten müssen, um den Effekt auszulösen. Die Halbwertsdosis liefert dann zusammen mit der Trefferzahl ein Maß für die Treffwahrscheinlichkeit und damit die Energieausbeute des bestrahlten Systems.

Über die Natur der korrespondierenden Begriffe "Treffer" und "empfindliches Volumen" sind aus der formalen Theorie keine Aussagen möglich; sie müssen vielmehr unter Berücksichtigung von Objekt und Strahlenart auf Grund der biologischen und physikalischen Umstände festgelegt werden. Entsprechend dieser Tatsache wurde deshalb in den Formeln der Treffertheorie zunächst ein formaler "Einwirkungskoeffizient" eingeführt (BLAU und ALTENBURGER), der in der konkretisierten Betrachtungsweise (CROWTHER) dem Produkt aus der Dosisleistung gemessen in Anzahl "Treffern" pro Volumen- und Zeiteinheit - und dem "empfindlichen Volumen" entspricht. Erst nachdem man dem "Treffer" ein bestimmtes physikalisches Ereignis zugeordnet hat, läßt sich aus den Daten der Dosis-Effekt-Kurve (dem "Einwirkungskoeffizienten") ein "empfindliches Volumen" berechnen. Dieses stellt in der Treffertheorie einen zur Charakterisierung der Energieausbeute praktischen Parameter dar. Im Falle der Eintrefferwirkungen wird meist der Kehrwert des "empfindlichen Volumens", die sogenannte 37%-Dosis angegeben. Zwischen Energieausbeute (dN/dD) und dem "empfindlichen Volumen" (v) bzw. der 37%-Dosis (D_{37}) besteht dann die folgende Beziehung:

$$(I, 1) \quad \frac{dN}{dD} = Nv = \frac{N}{D_{37}}$$

In Fortführung eines bereits 1929 von RAJEWSKY geäußerten Vorschlages wurden von SIX (49) theoretische Vorstellungen für eine "Treffertheorie der indirekten Wirkungen" entwickelt, die eine Verallgemeinerung des bisher benutzten Trefferbegriffs beinhalten. Hiernach tritt der Effekt nicht am Ort der primären Absorption auf, sondern die Energie wird unter Zwischenschaltung von Diffusionsprozessen vom Ort der Energieabsorption durch "Energieträger" zu den räumlich davon getrennten "empfindlichen Bereichen" transportiert. Der "Treffer" - hier das zu einer Umwandlung führende Zusammentreffen zwischen einem "Energieträger" und einem "empfindlichen Bereich" - ist in diesem Fall

nicht direkt mit dem Primärakt der Energieabsorption gekoppelt, sondern wird erst über eine spezielle Zwischenreaktion, die Diffusion von Energieträgern mit begrenzter mittlerer Lebensdauer $\mathcal{T}$, realisiert. Sofern (wie in der Theorie von SIX) die mittlere Lebensdauer $\mathcal{T}$ der Energieträger nur von der Konzentration der "empfindlichen Bereiche", nicht aber von der durch die Dosisleistung bestimmten Konzentration der Energieträger selbst abhängt, ist der Verlust der Energieträger infolge ihrer beschränkten Lebensdauer unabhängig von der Dosisleistung. Dementsprechend beschreibt auch diese "Theorie der indirekten Wirkungen" Reaktionen, bei denen sich die Anzahl der getroffenen Einheiten als alleinige Funktion der zugeführten Energie darstellen läßt.

In der bisher besprochenen Form stellt die Treffertheorie eine formale Rechenvorschrift dar, die unter Berücksichtigung der statistischen Verteilung der Primärprozesse bei der Energieabsorption, einer zugeführten Dosis D unmittelbar eine bestimmte Anzahl von Umwandlungen im bestrahlten Medium zuordnet. Eine Konkretisierung der formal eingeführten Hilfsgrößen "Treffer" und "empfindliches Volumen" macht zwar die Ergebnisse der Theorie anschaulich verständlich, die aus den Experimenten berechneten "empfindlichen Volumina", können aber nicht in allen Fällen mit biologisch wichtigen Einheiten identifiziert werden. Da die Theorie nur die Verteilung der Gesamtzahlen beobachteter Einheiten auf zwei Zustände - den "ungeschädigten" und den "geschädigten" - betrachtet, jedoch nicht die Art des Übergangs zwischen diesen beiden Zuständen diskutiert, sind ihr Aussagen über die physikalischen und chemischen Elementarprozesse bei der Strahlenwirkung fremd. Als in ihrem Begriffsbild charakterisierende Aussage für einen bestimmten "Reaktionsmechanismus" gibt sie die Anzahl der zu einer Umwandlung nötigen "Treffer" an. Die Größe des "empfindlichen Volumens" stellt als ein die Treffwahrscheinlichkeit und damit auch die Energieausbeute kennzeichnender Parameter die einzige weitere Information dar.

Vor der Formulierung der Treffertheorie war bereits früher versucht worden, noch eine andere Konzeption zur Interpretation biologischer Strahlenreaktionen heranzuziehen, die sogenannte Nekro-Hormon-Hypothese

Man ging dabei von der Annahme aus, daß infolge Strahleneinwirkung auf photochemischem Wege Giftstoffe entstehen, die in Folgereaktionen zu der Schädigung führen. Zwar mußte diese sehr allgemeine Konzeption in bezug auf die biologische Strahlenwirkung in der Folgezeit wieder fallen gelassen werden, jedoch sind in der Neuzeit eine ganze Reihe von chemischen Modellsystemen bekannt geworden, bei denen sich der Effekt auf strahlenchemischem Wege erklären läßt. Mechanismen dieser Art, zu denen vor allem die durch H- und OH-Radikale bewirkten Reaktionen in verdünnten wässrigen Lösungen ("indirekte Wirkungen") gehören, können zumindest bei der Bestrahlung mit harten Röntgen- und Gammastrahlen mittels der Kinetik homogener Reaktionen beschrieben werden (30). Es wird dabei angenommen, daß die strahlenerzeugten Radikale beim Eintritt in die beobachtete Reaktion bereits eine homogene Verteilung angenommen haben, so daß ihre Reaktionen mit den gelösten Molekülen sowie die zu diesem Zeitpunkt noch auftretenden Rekombinationen den Gesetzen der elementaren Kinetik gehorchen. Da die Verfolgung aller Einzelprozesse und quantitative Erfassung sämtlicher Reaktionsprodukte wegen der Kleinheit der umgesetzten Substanzmengen sehr schwierig ist, wurden reaktionskinetische Überlegungen bei strahlenchemischen Systemen auch oft mit Erfolg in modellmäßiger Fassung zur Beschreibung des Verhaltens eines einzigen Reaktionsproduktes angewandt (z. B. 36).

Die reaktionskinetische Betrachtungsweise strahlenchemischer Reaktionen vermeidet den wesentlichen Nachteil der treffertheoretischen Beschreibung: nämlich die formale Betrachtung von Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen zwei Zuständen ohne Berücksichtigung des Ablaufs der speziellen physikalischen und chemischen Reaktionen, die den Übergang bewirken. Entsprechend folgen aus der Anwendung dieser Theorie auch zwanglos die Erklärungen vieler Effekte - so z. B. der später noch zu diskutierende Dosisleistungsabhängigkeit der Ausbeute - ohne erweiternde Zusatzannahmen, wie sie in der Treffertheorie auf wiederum formaler Basis eingeführt werden müssen. Alle Eigenschaften des betrachteten Systems können aus den Differentialgleichungen für die Bildungsgeschwindigkeit der einzelnen Reaktionsprodukte ($\frac{dE}{dt}$) in Abhängigkeit von der Dosisleistung J , den Konzentrationen der Reaktionspartner c_1 und den Reaktionskonstanten k_1 abgeleitet werden:

$$(1, 2) \quad \frac{dE}{dt} = f(J, c_1, k_1)$$

So ergibt die Integration der Differentialgleichung (I, 2) die Konzentration eines durch die Strahlung gebildeten Reaktionsproduktes in Abhängigkeit von Zeit, Dosis und Dosisleistung. Da die Zeitkonstanten der Anlauf- und Abklingreaktionen bei kontinuierlicher Bestrahlung meist sehr klein sind gegenüber der Bestrahlungsdauer, ist für die Dosis-Effekt-Kurve die stationäre Lösung der Gleichung, die den Effekt nach sehr langer Bestrahlungszeit angibt, als maßgeblich anzusehen. Aus ihr kann auch die Funktion für die Abhängigkeit der Ausbeute von der Dosis und evtl. von der Dosisleistung entwickelt werden.

Als besonders einfachen Fall kennt man auch bei strahlenchemischen Reaktionen für einzelne Reaktionsprodukte Dosis-Effekt-Beziehungen - und damit Ausbeutefunktionen -, die nur von der Dosis (D), nicht aber von der Dosisleistung (J) abhängen. Nach (33) sind sie durch lineare Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Die Beteiligung von Rekombinationen führt hingegen wegen der Nichtlinearität der Geschwindigkeitsgleichungen zu einer Dosisleistungsabhängigkeit von Dosis-Effekt-Kurve, Ausbeute und Zeitkonstanten. Die Möglichkeit der Einflußnahme bimolekularer Prozesse auf strahlenchemische Reaktionen wird in einem späteren Kapitel noch im einzelnen zu diskutieren sein.

Bei einer umfassenden Beschreibung der Strahlenwirkungen in der lebenden Materie dürfen die zeitabhängigen chemischen Reaktionen, welche die Übergänge zwischen den einzelnen von der Treffertheorie betrachteten Zustandsstufen bewirken, nicht vernachlässigt werden. Es muß vielmehr das Ziel jeder strahlenbiologischen Untersuchung sein, eine Dosis-Effekt-Beziehung aufzustellen, die unter Berücksichtigung sämtlicher Zwischenprozesse den Reaktionsablauf in Abhängigkeit von allen beeinflussenden Parametern angibt. Von einer derartigen Beschreibung ist auch eine konkretere Auffassung und strengere Formulierung in der Treffertheorie formal eingeführter Begriffe zu erwarten. Aus Mangel an Informationen über die physiologischen Vorgänge in der lebenden Zelle und wegen der Vielfalt der beteiligten Reaktionen liegen bisher allerdings nur Ansätze zu einer reaktionskinetischen Betrachtung strahlenbiologischer Vorgänge vor, die oft noch mit treffertheoretischen Überlegungen gekoppelt sind (16, 23, 24, 41, 42). Unter diesem Gesichtspunkt bieten Analogieexperimente an

gut definierten chemischen Systemen die einzige Möglichkeit zur modellmäßigen Untersuchung von Strahlenwirkungsmechanismen.

Auch in der vorliegenden Arbeit, die Untersuchungen zur Dosisleistungsabhängigkeit von Strahlenreaktionen und der Darstellung von Aussagemöglichkeiten der "Ultrafraktionierungsmethode" gewidmet ist, wurden wegen der größeren Allgemeinheit der möglichen Schlußfolgerungen die experimentellen Betrachtungen an einem strahlenchemischen System durchgeführt. Man gewinnt damit den Vorteil, mit Hilfe eines reaktionskinetischen Modells für das untersuchte, hauptsächlich entstehende Reaktionsprodukt, die experimentellen Ergebnisse theoretisch diskutieren zu können.

2. Dosisleistungsabhängige Strahlenreaktionen und der Begriff des "Zeitfaktors"

Obwohl es in vielen einfachen Fällen möglich ist, Strahlenwirkungen als alleiniges Problem des Energieumsatzes zu betrachten und sie in dieser Hinsicht zu kennzeichnen durch die Angabe einer Formel für die Ausbeute und eines charakterisierenden Parameters, wie z. B. des "empfindlichen Volumens", zeigt die Erfahrung, daß häufig die Wirkungen gleicher bei verschiedenen Dosisleistungen applizierter Energien nicht gleich sind. Diesen Tatbestand kann man grob modellmäßig entweder als Aussage dafür werten, daß die einzelnen primär umgewandelten Einheiten (z. B. Radikale) nicht unabhängig voneinander zum Effekt beitragen - die Dosisleistung, die für die momentane Konzentration dieser Einheiten verantwortlich ist, beeinflußt den Effekt - bzw., daß im Objekt empfindlichkeitsverändernde biologische Prozesse oder Erholungsreaktionen ablaufen. Im letzteren Falle ist die Zeit, die diesen Reaktionen zu ihrer Auswirkung zur Verfügung steht, als ein für den zu messenden Effekt maßgeblicher Parameter anzusehen.

Während in dem früheren Sonderfall der allein energieabhängigen Strahlenwirkungen (Kap. A, 1) eine Dosis-Effekt-Kurve zur phänomenologischen Beschreibung der strahleninduzierten Reaktion genügte, muß im hier zu diskutierenden allgemeineren Fall die Dosis-Effekt-Kurve noch als Funktion eines weiteren Parameters - der Dosislei-

stung (J) oder der Zeit (t) - untersucht werden. Methodisch ist es dabei zuweilen günstiger zur Erreichung einer bestimmten Dosis D, nicht J und t im umgekehrten Verhältnis zu ändern (Protrahierung), sondern J konstant zu lassen und t zu vergrößern, indem man Pausen in die Bestrahlung einschaltet (Fraktionierung bzw. Ultrafraktionierung). Mit dieser Methode ist es z. B. möglich, Erholungsreaktionen, die nach Ende der Bestrahlung einsetzen, zu verfolgen (z. B. 24, 25) und praktisch auszunutzen (Strahlentherapie). Unter experimentell besonders günstigen Bedingungen können auch Nachreaktionen, die mit Zeitkonstanten behaftet sind, direkt sichtbar gemacht werden (z. B. 47).

Das Problem der Dosisleistungsabhängigkeit von Strahlenreaktionen beansprucht nicht nur wissenschaftliches Interesse für die Aufklärung der zwischen Energieabsorption und beobachteter Umwandlung eingeschalteten Reaktionskette, sondern ist insbesondere in der Strahlentherapie auch von praktischer Bedeutung. Es wurde daher schon vor langer Zeit zur phänomenologischen Beschreibung der für die Praxis zwar brauchbare, wissenschaftlich aber nicht ganz befriedigende Begriff des "Zeitfaktors" eingeführt. Der "Zeitfaktor" stellt eine dimensionslose Größe dar und gibt den Faktor an, mit dem man die Dosis, die während einer einmaligen kurzzeitigen Bestrahlung verabreicht wird, multiplizieren muß, um die ihr in bezug auf den beobachteten Effekt (E) äquivalente Dosis für eine protrahierte oder fraktionierte Bestrahlung zu erhalten. Hiernach gilt die folgende Definitionsgleichung:

(I, 3)

$$Zf = \frac{\text{Dosis f.d.Effekt E bei protrahierter bzw.frakt.Bestrahlg.}}{\text{Dosis f.d.Effekt E bei einmaliger kurzzeitiger Bestrahlg.}}$$

Es ist klar, daß der "Zeitfaktor" nach der obigen Gleichung (I, 3) immer nur für ganz bestimmte Verhältnisse in bezug auf die benutzten Bestrahlungsbedingungen und den beobachteten Effekt definiert ist. Diese speziellen Versuchsbedingungen müssen bei der Angabe des "Zeitfaktors" mitgenannt werden und nur unter der Voraussetzung, daß sie sowohl bei der "einmaligen kurzzeitigen Bestrahlung" als auch bei der "protrahierten" bzw. "fraktionierten" Bestrahlung genau die gleichen waren, ist aus den Messungen eine verbindliche Bestimmung des "Zeitfaktors" möglich. In bezug auf die Versuchsbedingungen sind dabei die folgenden Punkte zu beachten:

1. Das bestrahlte Objekt muß sich in beiden Fällen im gleichen Entwicklungszustand befinden und unter den gleichen Empfindlichkeitsverhältnissen bestrahlt worden sein; der gemessene Effekt, für den der "Zeitfaktor" bestimmt wurde, ist nach Art und Größe anzugeben.
2. Die Art der Strahlung, insbesondere die räumliche Verteilung ihrer Absorptionsakte, muß in beiden Fällen identisch sein. Sowohl die experimentellen Bedingungen der "einmaligen kurzzeitigen Bestrahlung" als auch die der "Protrahierung" bzw. "Fraktionierung" bilden einen Bestandteil bei der Angabe eines bestimmten "Zeitfaktors".

Wenn unter Berücksichtigung der obigen Bedingungen zwei Dosis-Effekt-Kurven zur Verfügung stehen, bei denen einmal mit möglichst hoher Dosisleistung und einmal protrahiert bzw. fraktioniert bestrahlt wurde, so bieten sich der Bestimmung des "Zeitfaktors" nach (1, 3) keine Schwierigkeiten mehr.

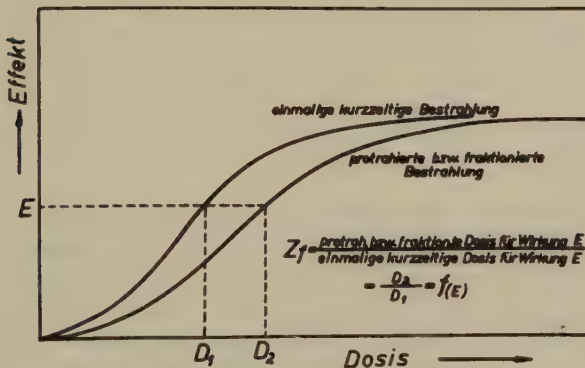


Abb. 1 Die Bestimmung des "Zeitfaktors" aus den Dosis-Effekt-Kurven für zwei verschiedene Bedingungen der zeitlichen Energieabgabe

In Abbildung 1 sind zwei derartige Dosis-Effekt-Kurven schematisch dargestellt, und zwar wurde hier eine geringere Wirksamkeit der protrahierten bzw. fraktionierten Strahlung angenommen. (Zf größer als 1). Der "Zeitfaktor" ergibt sich aus diesen Kurven als Quotient der Abszissenwerte, die der gleichen Schädigung E auf der Dosis-Effekt-Kurve für die protrahierte bzw. fraktionierte Bestrahlung (D_2) und auf der Dosis-Effekt-Kurve für eine einmalige kurzzeitige Bestrahlung (D_1) zugeordnet sind. Aus der Abbildung 1 ist sofort zu erkennen, daß der nach (I, 3) definierte "Zeitfaktor" selbst für dieselbe Art der Schädigung im allgemeinen von der Größe des Effektes abhängt. Nur in dem Sonderfall, daß die Dosis-Effekt-Kurven durch Geraden mit verschiedenen Neigungen dargestellt werden, die durch den Nullpunkt gehen, wäre er unabhängig vom Schädigungsgrad.

Der "Zeitfaktor" kann nach dieser Definition (I, 3) somit zwar allein auf Grund der experimentellen Ergebnisse ermittelt werden, doch hängt er in sehr unübersichtlicher Weise von der Art der Fraktionierung bzw. Protrahierung, der Art des Effektes und dem Grad der Schädigung ab. Er ist deshalb zur Formulierung allgemeingültiger Aussagen über eine Reaktion nicht geeignet. Als Vorteil dieser Begriffsbildung ist hingegen anzusehen, daß sie auch die Beschreibung einer Dosisleistungsabhängigkeit in Fällen erlaubt, in denen wegen der Kompliziertheit der Reaktionen eine Interpretation der Dosis-Effekt-Kurven auf treffertheoretischer oder reaktionskinetischer Basis bis jetzt noch nicht möglich war oder in denen man über keine Dosis-Effekt-Kurven für einen größeren Dosisbereich verfügt.

Die Schwierigkeiten, die sich ergeben, wenn man den "Zeitfaktor" zu allgemeineren Aussagen über den Mechanismus einer Strahlenreaktion heranziehen will, entsprechen weitgehend denen, die bei dem eingangs erwähnten Versuch auftreten, eine allein von der Energie abhängige Reaktion ohne Berücksichtigung des Reaktionsmechanismus' durch einen einzigen "Ausbeutewert" zu charakterisieren. Dieser Zusammenhang wird klarer, wenn man in der Definitionsgleichung (I, 3) für den "Zeitfaktor" den Quotienten aus den beiden Dosen (D_2/D_1) als Verhältnis von zwei Ausbeutewerten (Y_1 und Y_2) auffaßt, die sich für den nach Voraussetzung gleichen Effekt E bei zwei verschiedenen Bestrahlungsbedingungen (1 und 2) ergeben.

Die Einführung des "Zeitfaktors" ist unter diesem Gesichtspunkt

als ein Versuch zu werten, die Ausbeute, die bei allein von der Energie abhängigen Strahlenreaktionen für einen Effekt den Energieumsatz beschreibt, bei dosisleistungsabhängigen Reaktionen zu ergänzen durch die Angabe des Verhältnisses der Ausbeutewerte unter zwei verschiedenen Bedingungen der zeitlichen Dosisverteilung. Der Verzicht auf eine Berücksichtigung des 'Wirkungsmechanismus' äußert sich auch hier dahingehend, daß der "Zeitfaktor" die Dosisleistungsabhängigkeit einer Reaktion nur für einen einzigen Schädigungsgrad beschreibt.

Um eine auch zu allgemeineren Aussagen fähige Formulierung für die Dosisleistungsabhängigkeit einer Strahlenreaktion zu finden, darf man daher nicht an den Endgliedern der Kette angreifen, die von der Strahlenabsorption zum Effekt führt, sondern muß von der Untersuchung der Einzelreaktionen in dieser Kette und ihren Besonderheiten ausgehen. Wie sich dabei zeigt, kann man eine Dosisleistungsabhängigkeit der Ausbeute in vielen Fällen dadurch erklären, daß sich zeitabhängige biologische oder physiologische Reaktionen dem Ablauf der eigentlichen Strahlenwirkung überlagern. Sie können als empfindlichkeitsverändernde, normale oder strahleninduzierte physiologische Prozesse am Ausgangspunkt der Wirkungskette angreifen oder am Endpunkt dieser Kette als Erholungsreaktionen schon während der Bestrahlung und nach der Bestrahlung im Zeitintervall bis zur Messung einen Teil der Strahlenschädigung kompensieren.

LEA unterzog den Einfluß von kontinuierlichen Erholungsprozessen auf den Strahleneffekt einer modellmäßigen, mathematischen Behandlung (31). In seiner Beschreibung wird durch der Strahlenwirkung entgegenlaufende, zeitabhängige Reaktionen der Effekt teilweise kompensiert und somit eine "effektive Dosis" vorgetäuscht, die wesentlich kleiner sein kann als das Produkt aus Dosisleistung und Bestrahlungszeit. Der beobachtete Effekt ist dann nicht eine Funktion des Produktes $J \cdot t$, sondern eine Funktion der "effektiven Dosis" $D(t)$, für die nach LEA die folgende Differentialgleichung gilt:

$$(I, 4) \quad \frac{dD}{dt} = J - f(D)$$

$f(D)$ beschreibt dabei das zeitliche "Unwirksamwerden" eingestrahelter Energie infolge von Erholungsprozessen, das wiederum im allgemeinen nicht von der applizierten Energie $J \cdot t$ abhängt, sondern von der zu

jedem Zeitpunkt noch vorhandenen "effektiven Dosis" $D(t)$. Für den zeitlichen Verlauf der "Dosisreduktion" $f(D)$ muß eine den Umständen entsprechende Funktion vorgegeben werden. Von LEA (31) wurden die beiden Beispiele einer gleichmäßigen "Dosisabnahme" - $f(D, \tau) = c/\tau$ (c Konstante) - und einer der zu jedem Zeitpunkt noch vorhandenen "effektiven Dosis" proportionalen "Dosisreduktion" - $f(D, \tau) = D/\tau$ - diskutiert. Hierbei gibt τ eine für die Erholung charakteristische Zeitspanne an. Bei einer bestimmten vorgegebenen Dosisleistung kann auf Grund von (I, 4) die Bestrahlungszeit berechnet werden, nach der die für den Effekt benötigte "effektive Dosis" D_1 erreicht ist. Die Anwendung dieser Überlegungen auf Experimente über die Reduktion der Mitoserate in Gewebekulturen bei Bestrahlung mit Gammastrahlen (CANTI und SPEAR zit. in (31)) führte auf eine gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Dosis-Effekt-Kurven. Es wurde dabei eine exponentielle Abnahme der "effektiven Dosis" angenommen. Die berechneten Zeitkonstanten für die "Dosisreduktion" (Erholung) liegen hier bei ca. 200 Minuten.

Aus diesem Beispiel ist in charakteristischer Weise zu ersehen, wie die Beeinflussung von Strahlenreaktionen durch biologische oder physiologische Sekundärprozesse einmal bestimmt wird durch die Zeitdauer der Einwirkung, also von der Bestrahlungszeit (Protrahierungseffekt), zum anderen aber auch durch die reaktionseigentümlichen Anlaufzeiten τ , die diese Reaktionen zum Wirksamwerden benötigen (Fraktionierungseffekt). Dosisleistungsabhängige Reaktionen dieser Art, die man bisweilen durch den "biologischen Zeitfaktor" kennzeichnet, sollen von der weiteren Diskussion ausgeschlossen werden. Sie umfassen eine Vielzahl biologischer Vorgänge, die einer allgemeinen Beschreibung schwer zugänglich sind und die in jedem Einzelfall gesondert analysiert werden müssen. Die Dosisleistungsabhängigkeit ist in diesen Fällen kein charakteristisches Merkmal für einen speziellen Mechanismus der Strahlenwirkung, sondern gibt lediglich Anhaltspunkte für die Reaktionsweise eines bestimmten Objektes. Festhalten wollen wir jedoch das Ergebnis, daß der Einfluß der Dosisleistung bei Reaktionen, die einem "biologischen Zeitfaktor" unterliegen, in bezug auf die Bestrahlungsbedingungen bestimmt wird durch die Bestrahlungszeit und in bezug auf das Objekt durch die Zeitkonstanten (τ), mit denen Gegenreaktionen in den Ablauf der Strahlenwirkung eingreifen.

Spezielle Reaktionsmechanismen sind dann zur Interpretation dosisleistungsabhängiger Strahlenreaktionen heranzuziehen, wenn eine Änderung der Objektsempfindlichkeit und nachträgliche Beeinflussung des Strahleneffektes durch überlagerte, physiologische Prozesse auszuschließen ist und der Wirkungsunterschied von gleichen Dosen, die mit verschiedenen Dosisleistungen appliziert wurden, auf die unterschiedliche zeitliche Verteilung der Absorptionsakte zurückgeführt werden kann ("physikalischer Zeitfaktor"). Zwar bilden auch beim "physikalischen Zeitfaktor" besondere physiologische und chemische Reaktionen die Grundlage der Dosisleistungsabhängigkeit, jedoch sollen diese hier derart mit dem Ablauf der Strahlenwirkung gekoppelt sein, so daß das System nur als Ganzes durch einen einheitlichen und geschlossenen Wirkungsmechanismus mit einer dosisleistungsabhängigen Ausbeutefunktion zu interpretieren ist. Als gemeinsames Kennzeichen enthalten derartige Mechanismen die Forderung, daß die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elementarprozeß (Einzeltreffer oder Radikalbildung) zum Effekt beiträgt, nicht konstant ist, sondern abhängt von der Anzahl der zum Zeitpunkt der Betrachtung noch vorhandenen umgewandelten Einheiten. Ein Einfluß der Dosisleistung auf die Reaktion ist somit in den Fällen von vornherein ausgeschlossen, bei denen der Strahleneffekt ohne Beteiligung von Zwischenreaktionen als unmittelbare Folge einer einzigen Primärumwandlung auftritt (z. B. Eintreffereaktionen).

Entsprechend den verschiedenen Elementarumwandlungen, die der treffertheoretischen und reaktionskinetischen Betrachtungsweise zugrunde gelegt werden (Einzeltreffer bzw. Radikalbildung) und den unterschiedlichen Prozessen, die deren zeitliches Verhalten bestimmen, müssen bei dem Versuch, den "physikalischen Zeitfaktor" biophysikalisch zu begründen, zwei Gruppen von Mechanismen unterschieden werden. Die erste Gruppe umfaßt alle Wirkungen, bei denen für den Effekt das Zusammenwirken mehrerer Primärereignisse im Bereich der gleichen biologischen Struktureinheit vorausgesetzt wird (Mehrtreffervorgänge). Hiervon zu trennen sind die reaktionskinetisch zu beschreibenden Strahlenwirkungen, die auf Grund chemischer Sekundärreaktionen primärer Umwandlungen (Radikale) gedeutet werden.

Bei dosisleistungsabhängigen Mehrtrefferreaktionen überlagert sich die schädigende Wirkung von Einzeltreffern offenbar nicht additiv, sondern hängt zusätzlich von deren zeitlichen Verteilung ab. Dieser Befund kann modellmäßig erklärt werden, indem man für nicht mit der vollen Trefferzahl geschädigte Einheiten eine zeitliche Abnahme des Schädigungsgrades annimmt. In Erweiterung der bisherigen Auffassung, nach der durch Treffer bewirkte Umwandlungen als irreversibel angesehen werden, ist hier den Einzeltreffern also eine beschränkte Lebensdauer zuzuordnen. Im Formalismus der Treffertheorie wird diese Eigenschaft durch die Forderung nach einer zeitlichen Kopplung zwischen schädigenden Einzeltreffern, einer "Treffzeit", erfaßt.

In der reaktionskinetischen Betrachtungsweise führt die Beteiligung von Reaktionen höherer als der ersten Ordnung zu einer konzentrationsabhängigen Wirkwahrscheinlichkeit einzelner Umwandlungen und damit zu einem "Zeitfaktor". Im einfachsten Fall können derartige Reaktionen als bimolekulare Löschreaktionen (Rekombination) - der Radikale in den strahlenchemischen Primärprozessen oder der Zwischenprodukte in den Folgereaktionen - die Konzentration der für den Effekt verfügbaren Einheiten in dosisleistungsabhängiger Weise beeinflussen. Sie führen dann unter gewissen Voraussetzungen zu einem Zeitfaktor, der kleiner ist als 1. Wird hingegen der Effekt durch eine Reaktion von höherer als der ersten Ordnung verursacht, so steigt beim Fehlen von Rekombinationen die Konzentration des Endproduktes stärker als proportional mit der Dosisleistung an (Zeitfaktor größer als 1). Eine beschränkte dosisleistungsabhängige Lebensdauer der Radikale bzw. anderen Zwischenprodukten ergibt sich hier zwanglos aus der reaktionskinetischen Beschreibung.

Bei der Erklärung des "physikalischen Zeitfaktors" treten also ähnlich wie beim "biologischen Zeitfaktor" Zeitkonstanten auf, die als "Treffzeit" bzw. dosisleistungsabhängige Lebensdauer der reagierenden Primäreinheiten bzw. Zwischenprodukte neben den Primärausbeuten die Größe des Effektes bestimmen. Im Gegensatz zum "biologischen Zeitfaktor" ist ihre Interpretation hier aber nur bei Kenntnis des der Strahlenreaktion zugrunde liegenden Wirkungsmechanismus' möglich.

3. Verschiedene Bestrahlungsmethoden und ihre Anwendung zur Aufklärung des Wirkungsmechanismus' bei dosisleistungsabhängigen Strahlenreaktionen

Voraussetzung für die Deutung und theoretische Interpretation des Wirkungsmechanismus' bei dosisleistungsabhängigen Strahlenreaktionen ist die Kenntnis des Einflusses von Dosisleistung und Zeit auf den Strahleneffekt. Je nach den Fragestellungen sind für diese Untersuchungen verschiedene Bestrahlungsmethoden einzusetzen, deren Besonderheiten und Eignung zur Lösung spezieller Probleme im folgenden kurz diskutiert werden soll. Es handelt sich dabei um die früher bereits andeutungsweise erwähnten Methoden der Protrahierung und Fraktionierung sowie der Ultrafraktionierung, deren Anwendung im besonderen den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet. Aus Protrahierungsversuchen kann die Dosisleistungs- und Zeitabhängigkeit von Größen geschlossen werden, die für das Verhalten des Systems im stationären Zustand charakteristisch sind (Dosis-Effekt-Kurve, Ausbeutefunktion). Im allgemeinen ist eine unterschiedliche Dosisabhängigkeit des Effektes zu erwarten, je nachdem ob man bei der Bestrahlung die Zeit konstant hält und die Dosisleistung variiert oder ob die Energie bei gleichen Dosisleistungen innerhalb verschiedener Bestrahlungszeiten appliziert wird. Im letzteren Fall ist vor allem mit dem Einfluß des hier nicht näher zu diskutierenden "biologischen Zeitfaktors" zu rechnen; daneben gibt es aber auch Mechanismen zum "physikalischen Zeitfaktor", die einen unterschiedlichen Einfluß von Zeit und Dosisleistung beschreiben (13).

Da die Reaktionsweise eines Systems im stationären Zustand nicht den vollständigen Informationsgehalt eines Reaktionsmechanismus' umfaßt, ist es für weiterführende Untersuchungen nötig, auch den zeitlichen Verlauf des Effektes unter nichtstationären Bedingungen zu verfolgen und die Ergebnisse im Reaktionsmechanismus zu berücksichtigen. Derartige Untersuchungen, die vor allem im Hinblick auf die Analyse von mit Zeitkonstanten behafteten Vorgängen wichtig sind, werden mit Hilfe der Fraktionierung bzw. der Ultrafraktionierung durchgeführt.

Soweit es sich bei den Nachreaktionen um physiologische Prozesse mit großen Zeitkonstanten handelt, die im Anfangs- oder Endpunkt der Wirkungskette angreifen und die nicht mit den Einzelschritten der

Strahlenreaktion gekoppelt sind, müssen sie isoliert von der eigentlichen Strahlenwirkung betrachtet werden und geben dann keinen Aufschluß über den Reaktionsmechanismus selbst. In den Fällen des "physikalischen Zeitfaktors" ist hingegen der Verlauf der Anlauf- und Abklingreaktionen durch den Reaktionsmechanismus der Strahlenwirkung vorbestimmt und kann zu dessen Ermittlung herangezogen werden. Das Verhalten des Systems unter stationären und nichtstationären Bedingungen liefert zwei miteinander gekoppelte Aussagen, die sich gegenseitig ergänzen. Dabei "physikalischen Zeitfaktor" die Zeitkonstanten meist durch schnell verlaufende physikalische und chemische Reaktionen bedingt sind, müssen hier für nichtstationäre Untersuchungen die Bestrahlungs- und Pausenzeiten - die bei dem "biologischen Zeitfaktor" entsprechend den Zeitkonstanten biologischer Erholungsprozesse oft Stunden bis Tage dauern - kürzer gewählt werden. Man gelangt so zum Begriff der "ultrafraktionierten Bestrahlung".

Sofern sich bei dieser Bestrahlungsmethode die Zeiten mit der maximalen Impulsdosisleistung periodisch abwechseln mit den Pausenzeiten, innerhalb denen die Dosisleistung Null herrscht, bildet sich im bestrahlten System nach kurzer Zeit ein quasistationärer Zustand aus, in dem der Effekt bei gleichbleibender über eine Periode gemittelten Dosisleistung eine Funktion der Impuls-Frequenz ist. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten, mit denen die Verfolgung der Anlauf- und Abklingreaktionen verknüpft ist, wurde bisher meist die Frequenz-Abhängigkeit des über viele Perioden gemittelten Effektes zu Aussagen über die Zeitkonstanten herangezogen. Unter diesem Gesichtspunkt stellt die Ultrafraktionierung eine der Protrahierung verwandte Untersuchungsmethode dar, bei der die Einführung eines zusätzlichen Parameters (Frequenz) die Möglichkeit zu Aussagen über die Zeitkonstanten gibt.

Je nach der angewandten Untersuchungsmethode (Beobachtung des über viele Perioden gemittelten Effektes als Funktion der Frequenz bzw. Verfolgung der nichtstationären Vorgänge) erhält die Ultrafraktionierung mehr den Charakter einer verallgemeinerten Methode der Protrahierung bzw. der Fraktionierung. Ihre Bedeutung für die Analyse dosisleistungsabhängiger Strahlenreaktionen, die in dieser Arbeit diskutiert werden soll, liegt in der Möglichkeit zur Messung von

Zeitkonstanten sowie der Darstellung nichtstationärer Vorgänge begründet. Da die Anwendung dieser Methode und sinnvolle Interpretation der Meßergebnisse jedoch nur auf der Grundlage eines vorgegebenen Wirkungsmechanismus' für eine Strahlenreaktion möglich ist, folgen im nächsten Kapitel zunächst Mechanismen, die zu einer biophysikalischen Begründung der Dosisleistungsabhängigkeit herangezogen werden können. Dabei werden insbesondere auch die Voraussetzungen untersucht, unter denen nach den bis jetzt vorliegenden Erkenntnissen bei strahlenchemischen Reaktionen in wässrigen Lösungen innerhalb der strahlenchemischen Primärprozesse ein "Zeitfaktor" zu erwarten ist. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde für die experimentellen Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit eine strahlenchemische Kettenreaktion gewählt, zu deren Interpretation im letzten Kapitel die reaktionskinetischen Grundlagen besprochen werden.

Kapitel B

Möglichkeiten einer biophysikalischen Begründung der

Dosisleistungsabhängigkeit von Strahlenwirkungen

1. Mehrtrefferreaktionen mit zeitlicher Kopplung zwischen den Einzeltreffern

Wie aus den vorhergehenden Kapiteln ersichtlich ist, befaßt sich die Treffertheorie in ihrer klassischen Form nur mit der Betrachtung von Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge zwischen $(n + 1)$ möglichen Zuständen bei einer n -Trefferreaktion. Aussagen über den zeitlichen Ablauf dieser Übergänge sowie über das zeitliche Verhalten getroffener Einheiten im Anschluß an die Übergänge sind ihr fremd. Aus diesem Grunde ist es bei konsequenter Anwendung der Betrachtungsweise dieser Theorie nicht erlaubt, einen Einfluß der zeitlichen Dosisverteilung auf den Effekt durch Einführung von Zeitfunktionen für die Aktivität nicht vollständig geschädigter Einheiten zu beschreiben. Es würde damit der Charakter der Theorie als formale, statistische Rechenvorschrift verletzt und die Allgemeinheit der Betrachtungsweise eingeschränkt.

Eine Erweiterung der Theorie auf dosisleistungsabhängige Strahlenreaktionen ist vielmehr nur möglich, indem man analog zur räumlichen Bedingung des "Treffbereichs" auch eine zeitliche Beschränkung der Wirkwahrscheinlichkeit von Einzeltreffern in Form einer "Treffzeit" einführt. Diese gibt eine obere Grenze an für den zeitlichen Abstand von Einzeltreffern, die eine Umwandlung bewirken. Die Charakterisierung von Strahlenreaktionen mit Hilfe von Treffzahl und "Treffbereich" ist somit bei einem Einfluß der Dosisleistung durch die Angabe eines die "Treffzeit" kennzeichnenden Parameters zu ergänzen.

Die Identifizierung dieser formal einzuführenden "Treffzeiten" mit Zeitkonstanten von physiologischen oder chemischen Restitutionsprozessen, denen nicht vollständig geschädigte Einheiten unterliegen, ist zwar möglich und für eine modellmäßige Vorstellung nützlich,

darf aber keinen Anspruch auf Beschreibung der wirklichen Verhältnisse erheben.* Genau wie der "Treffbereich" so ist auch die "Treffzeit" zunächst als eine formale Größe aufzufassen, die nur die Forderung nach einer zeitlichen Kopplung zwischen einzelnen zum Effekt führenden Treffern beinhaltet und deren Konkretisierung nicht aus den Vorstellungen der Theorie erfolgen kann.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim räumlichen Analogon - dem Treffbereich - wurden in die Modellvorstellungen über Mehrtrefferreaktionen, bei denen $(n-m)$ -fache Treffer (mit $1 \leq m \leq n-1$) "restituiert" werden können, "Treffzeiten" in verschiedener Form in die Theorie eingeführt. Ein erster auf "Zweitreffereaktionen" beschränkter Ansatz stammt von SWANN und DEL ROSARIO (1931) (zit. in (31)) und beruht auf der Annahme, daß die Wirkwahrscheinlichkeit eines Einzeltreffers exponentiell mit der Zeit t abfällt. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein zweiter Treffer die Reaktion auslöst, sinkt dementsprechend ebenfalls exponentiell mit dem Zeitabstand der beiden Treffer ab. Späteren Modellen liegt demgegenüber meist in vereinfachter Form ein sprunghafter Abfall der Wirkwahrscheinlichkeit von Einzeltreffern nach der festen "Treffzeit" τ zu Grunde. RAJEWSKY und DÄNZER (43) untersuchten so 1934 einen allgemeineren Mechanismus unter der Annahme, daß der Effekt nur nach Gruppen von n Treffern auftritt, bei denen der zeitliche Abstand zwischen einzelnen Treffern kleiner ist als eine maximale Zeitspanne τ . LEA (31) konnte am Zweitreffersmodell zeigen, daß der spezielle zeitliche Verlauf der Wirkwahrscheinlichkeit (exponentieller Abfall oder Sprungfunktion) praktisch keinen Einfluß auf den Verlauf der Dosis-Effekt-Kurven hat. Erst in neuerer Zeit wurde von DITTRICH (13) der Fall behandelt, bei dem die zeitliche Kopplungsbedingung genau der räumlichen Bedingung - n Treffer innerhalb des Treffbereichs - angepaßt ist. Für eine Umwandlung wird dabei vorausgesetzt, daß eine gewisse Anzahl von m Treffern einer n Trefferreaktion ($m \leq n$) nicht nur in einem Treffbereich, sondern auch innerhalb einer vorgegebenen "Treffzeit" erfolgt. Im Sonderfall des Zweitreffervorganges gehen die Formeln von RAJEWSKY und DÄNZER und von DITTRICH ineinander über.

* Die Begriffsbestimmung des "physikalischen Zeitfaktors läßt derartige Erholungsprozesse zu, sofern sie sich lediglich auf die $(n-m)$ -fach betroffenen Einheiten erstrecken ($1 \leq m \leq n-1$) und sie den Mechanismus der Strahlenwirkung (charakterisiert durch Trefferzahl und Größe des "empfindlichen Bereichs") nicht verändern.

Vorstellungen über eine zeitabhängige Wirkwahrscheinlichkeit von Einzeltreffern, die in vereinfachter Form von SWANN und DEL ROSARIO sowie allgemeiner von RAJEWSKY und DÄNZER formuliert wurden, sind einer einfachen modellmäßigen Interpretation zugänglich, indem man sich etwa im Anschluß an die Einzeltreffer anlaufende Erholungsvorgänge vorstellt, die nach einer beliebigen (bei SWANN und DEL ROSARIO exponentiellen), mit einer Zeitkonstanten behafteten Funktion die schädigende Wirkung eines Einzeltreffers kompensieren. Nach DÄNZER und RAJEWSKY geht die Zeitspanne τ , nach der "praktisch" keine schädigende Wirkung eines Einzeltreffers mehr vorhanden ist, in die Theorie als "Treffzeit" ein. Für das neuere Modell von DITTRICH muß man entsprechend annehmen, daß im Treffbereich $(m - 1)$ Treffer unabhängig von ihrer zeitlichen Verteilung innerhalb der "Treffzeit" restituiert werden können. Durch Anwendung der obigen Überlegungen in der für Zweitreffervorgänge gültigen Form auf Experimente von SIEVERT und FORSSBERG an Drosophila-Eiern konnte LEA (31) für dieses Objekt eine "Treffzeit" von 16 Minuten berechnen. Bei der Identifizierung eines derartigen Wertes mit der Zeitkonstante eines Erholungsprozesses hat man jedoch immer zu beachten, daß es sich dabei um eine modellmäßige, vereinfachte Betrachtung einer an sich formalen Aussage handelt.

Mit den bisher vorgestellten Modellen und der als Hilfsgröße eingeführten "Treffzeit" wird eine treffertheoretische Interpretation des "physikalischen Zeitfaktors" allein auf der Grundlage der unterschiedlichen zeitlichen Verteilung der Absorptionsprozesse durchgeführt. Ihre Anwendung auf Zeitfaktorversuche setzt dementsprechend auch voraus, daß bei den Experimenten als einziger Parameter die zeitliche Dosisverteilung geändert wird, aber alle anderen die Bestrahlung kennzeichnenden Faktoren wie Strahlenart und Ionisationsdichte gleich bleiben. Experimentelle Untersuchungen mit verschiedenen Strahlungen, die sich sowohl in bezug auf die zeitliche als auch räumliche Dichte ihrer Absorptionsprozesse unterschieden, zeigten jedoch einen ganz verschiedenen Einfluß der Dosisleistung, je nachdem welche Strahlenart benutzt wurde (10, 29). Diese Ergebnisse machten es notwendig, den Einfluß einer gleichzeitigen Änderung von Dosisleistung und linearer Ionisationsdichte auf eine treffertheoretisch

zu erklärende Strahlenreaktion zu betrachten. Dabei wurden zur Interpretation des "Zeitfaktors" unter entsprechender Abwandlung und Erweiterung Begriffe herangezogen, die sich ursprünglich für die Beschreibung des Einflusses der Ionisationsdichte als geeignet erwiesen hatten (28, 29).

Die räumliche Verteilung der Absorptionsprozesse wird gekennzeichnet durch die Anzahl von Primärionisationen pro Einheit der Bahnlänge eines ionisierenden Teilchens (lineare Ionisationsdichte). Je nachdem in welchem Verhältnis der Abstand der Primärionisationen auf der Bahn des Teilchens zu dessen Weg im strahlenempfindlichen Volumen steht und welcher Energieaufwand für eine bestimmte Umwandlung nötig ist, kann eine Strahlung mit der mittleren Ionisationsdichte ϕ einen "räumlichen Konzentrations-" oder einen "räumlichen Sättigungseffekt" hervorrufen. Für die Unterscheidung zwischen diesen beiden Effekten geht man von der Betrachtung der Effektänderung aus, die bei einer gleichen Anzahl von Gesamtionisationen (konstanter Dosis) zu beobachten ist, wenn die räumliche Verteilung der Ionisationen in Richtung größerer oder kleinerer Ionisationsdichte variiert wird.

Werden im empfindlichen Volumen mehr Primärionisationen erzeugt als für die betreffende Umwandlung erforderlich sind, so spricht man von einem "Sättigungseffekt", da bei der vorliegenden räumlichen Verteilung ein Teil der absorbierten Energie für die Wirkung verlorenggeht. Der Grad der Sättigung wird nach JORDAN (s.z. B.: C, 8) durch den "Sättigungsfaktor" gekennzeichnet, der ein Maß für die im empfindlichen Volumen zuviel erzeugten Primärionisationen darstellt. Da mit weiterer Steigerung der Ionisationsdichte auch der Sättigungsfaktor anwächst, läßt sich der "Sättigungseffekt" experimentell dadurch charakterisieren, daß der auf die gleiche Anzahl von Ionisationen pro Masseneinheit (gleiche Dosen) bezogene Effekt (Ausbeute) mit wachsender Ionisationsdichte kleiner wird. Der umgekehrte Effekt kann beobachtet werden, wenn die für eine Umwandlung erforderliche Energie einem höheren Betrag entspricht, als er mit einer Primärionisation zugeführt wird. Erreicht dann die räumliche Energiedichte im empfindlichen Volumen nicht den für eine Umwandlung erforderlichen Wert, so steigt mit wachsender räumlicher Energiekonzentration (wachsender Ionisations-

dichte) die Wahrscheinlichkeit für eine Umwandlung und damit die Wirksamkeit einer vorgegebenen Dosis an ("räumlicher Konzentrationseffekt").

Unter Berücksichtigung des oben eingeführten Begriffs der "Treffzeit" ist es nun möglich, eine Verbindung zwischen dem Einfluß der zeitlichen Energieverteilung auf den Strahleneffekt und dem der mikroskopischen räumlichen Energieverteilung herzuleiten. Experimentelle Belege für diesen Zusammenhang finden sich in Versuchen, bei denen eine Ähnlichkeit in der Wirkung von dicht ionisierenden Strahlen (schwere Treffer) und kurzzeitig verabreichten dünn ionisierenden Strahlen (leichte Treffer) beobachtet wurde (Versuche von WOLFF über Chromosomenbrüche bei *Tradescantia*; zit. in (12)). Bei der Erklärung des "räumlichen Konzentrations"- und "Sättigungseffektes" wurde zunächst vorausgesetzt, daß die betrachtete hohe räumliche Energiekonzentration als Folge der eng benachbarten Ionisationen eines einzigen Primärteilchens praktisch momentan zustande kommt (schwerer Treffer). Der Einfluß von zeitabhängigen Wirkwahrscheinlichkeiten der Einzeltreffer (Restitutionsvorgängen) ist in die Betrachtung mit einzubeziehen, wenn bei hoher Dosisleistung die im empfindlichen Bereich zur Wirkung kommende Energie nicht mehr von den Ionisationen eines einzigen Primärteilchens herrührt, sondern auf die Ionisationen von verschiedenen, mit einem gewissen zeitlichen Abstand auftretenden Primärteilchen zurückgeht.

Bezüglich der Auswirkung von Restitutionsvorgängen bei verschiedenen Dosisleistungen gelten für eine feste Ionisationsdichte die im treffertheoretischen Teil dargestellten Überlegungen. In Analogie zur Begriffsbildung bei der Betrachtung des Effektes unterschiedlicher Ionisationsdichten geht man auch hier zuweilen von der Effektänderung aus, die eine Variation der Dosisleistung bei gleichbleibender Dosis zur Folge hat (z. B.: 28, 29). Man spricht dann von einem "zeitlichen Sättigungseffekt", - wenn alle erforderlichen Primärlonisationen innerhalb der "Treffzeit" erfolgen (d.h. eine wirksame Ausbildung von Restitutionsvorgängen nicht möglich ist) und der Effekt pro Dosiseneinheit mit der Dosisleistung nicht mehr ansteigt - bzw. von einem "zeitlichen Konzentrationseffekt" -, wenn eine Erhöhung der Dosisleistung den vermehrten Ausfall von Restitutionen und dementsprechend eine Effektvergrößerung bewirkt.-

Unter Zugrundelegung der "Treffzeit"-Definition von DITTRICH (13) (die gesamte Energie muß innerhalb der "Treffzeit" abgegeben werden), ergibt sich nun eine Erweiterung der früheren Betrachtungen zur Dosisleistungsabhängigkeit aus der Überlegung, daß für den Effekt nur der Energiebetrag bestimmend ist, der innerhalb der "Treffzeit" dem Treffvolumen zugeführt wird, wobei es gleichgültig bleibt, ob dieser Wert durch ein einziges Teilchen hoher Ionisationsdichte oder bei niedriger Ionisationsdichte durch mehrere Teilchen mit genügend kleinem Zeitabstand erzeugt wird. Dosisleistung und lineare Ionisationsdichte stellen nach dieser Auffassung also keine unabhängigen Parameter bei der Strahlenwirkung dar.

Da im Bereiche des "räumlichen Konzentrationseffektes" die mit einem einzigen Teilchendurchgang im Mittel zugeführte Energie noch nicht ausreicht, um eine Schädigung mit der Wahrscheinlichkeit 1 zu bewirken, kann diese noch vergrößert werden, indem man bei gleichbleibender Ionisationsdichte die Dosisleistung - Anzahl der Teilchendurchgänge - erhöht. Je nach Größe der "Treffzeit" (Erholungszeitkonstante) und dem Zeitabstand der Treffer (Dosisleistung) hat man dann bei Änderung der Dosisleistung mit einem "zeitlichen Konzentrationseffekt" oder einem "zeitlichen Sättigungseffekt" zu rechnen. Bei "räumlicher Sättigung" ist hingegen kein Einfluß der Dosisleistung auf den Effekt zu erwarten.

Bei "räumlicher Konzentration" steigt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Treffbereich bei konstanter Dosis ein bestimmter Energiebetrag zur Wirkung kommt (Schädigungswahrscheinlichkeit) mit der linearen Ionisationsdichte an (RBW). Das gleiche gilt bei konstanter Dosisleistung für die innerhalb der "Treffzeit" im Treffvolumen abgegebene Energie in Abhängigkeit von der linearen Ionisationsdichte. Der Dosisleistungsbereich, innerhalb dem unter Voraussetzung einer objektetümlichen "Treffzeit" die "zeitliche Sättigung" in die "zeitliche Konzentration" übergeht - und sich somit ein "Zeitfaktor" bemerkbar macht -, muß demnach für dicht ionisierende Strahlen wesentlich niedriger liegen als für dünn ionisierende Strahlen, da die "mittlere innerhalb der "Treffzeit" im Treffbereich wirksame Dosisleistung" bei kleinen Ionenabständen höher ist. Auf der Grundlage der unter-

schiedlichen relativen biologischen Wirksamkeit ist somit eine zwanglose Erklärung von Zeitfaktoruntersuchungen mit verschiedenen dicht ionisierenden Strahlen möglich ohne formale Einführung einer von der Ionisationsdichte abhängigen Restitutionszeit, wie sie KEPP vorschlug (28, 29).

Experimente mit 3 MeV-Elektronen und 200 kV-Röntgenstrahlen an der menschlichen Haut zeigten (28, 29), daß bei den "dünn" ionisierenden Elektronen ein "Zeitfaktor" bereits zwischen 1800-300 r/min in Erscheinung trat, während er bei den dichter ionisierenden Röntgenstrahlen erst bei 20 r/min beobachtet werden konnte. Ähnliche Verhältnisse ergaben Versuche mit ultrafraktionierter Röntgen- und Radium-Beta-Strahlung (350 Ionenpaare pro μ bzw. weniger als 10 Ionenpaare pro μ) an Drosophila-Eiern sowie Coli-Bakterien (10, 11, 37).

2. Reaktionskinetische Erklärung einer Dosisleistungsabhängigkeit bei Reaktionen in verdünnten wässrigen Lösungen (indirekte Wirkungen)

Reaktionskinetisch am besten untersucht sind bis jetzt die strahlenchemischen Reaktionen in Wasser. Da dieses System auch für die biologischen Strahlenwirkungen wichtig ist, sollen zunächst die Umstände diskutiert werden, unter denen bei Reaktionen in verdünnten wässrigen Lösungen eine Dosisleistungsabhängigkeit zustande kommen kann. Dabei wird besonders Interesse der Frage zuzuwenden sein, inwieweit ein "Zeitfaktor" infolge Beteiligung von Rekombinationen innerhalb der radiochemischen Primärprozesse im Wasser zu erwarten ist.

Strahlenchemische Reaktionen in verdünnten wässrigen Lösungen werden heute nach einer Hypothese von RISSE erklärt, der bereits 1929 vermutete, daß reines Wasser durch Röntgenstrahlen in H- und OH-Radikale gespalten wird. 1944 interpretierte WEISS (51, 52) auf der Grundlage dieser Hypothese die Reaktionen, die in sauerstoffhaltigem reinem Wasser bei Anwesenheit von Fe^{++} - oder Ce^{++++} -Ionen ablaufen können. Für den einfachsten Fall, daß der Radikalbildung (k_1J) eine monomolekulare Schädigungsreaktion der OH-Radikale $[\text{OH}]$ am Substrat $[\text{S}]$ folgt und deren Rekombinationen vernachlässigbar sind, leitete er

eine Dosis-Effekt-Beziehung ab. Die zeitliche Änderung der Konzentration der OH-Radikale und die Geschwindigkeit der Schädigungsreaktion am Substrat $[S]$ werden durch die folgenden Differentialgleichungen beschrieben:

$$(I, 4) \quad \frac{d[OH]}{dt} = k_1 J - k_2 [S] [OH]$$

$$(I, 5) \quad \frac{d[S]}{dt} = -k_2 [S] [OH]$$

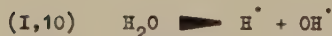
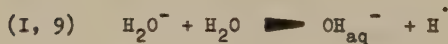
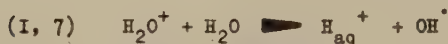
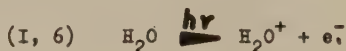
Wenn man die Konzentration der OH-Radikale für den stationären Fall betrachtet ($d[OH]/dt = 0$) ergibt sich daraus sofort ein linearer Zusammenhang zwischen der Abnahme von $[S]$ und der Dosis D; die Ausbeute ist also unabhängig von der Dosisleistung.

Obwohl sich in der Zwischenzeit das Wissen um die Vorgänge in wässrigen Lösungen bei Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen vertieft hat, behält die obige einfache Formulierung von WEISS insofern ihre Gültigkeit bei, als sich in fast allen Fällen bei strahlenchemischen Versuchen in verdünnten wässrigen Lösungen dosisleistungsunabhängige Ausbeuten ergaben. Erst bei extrem hohen Dosisleistungen ($10^4 r/\text{usec}$) konnte in der jüngsten Zeit ein Abfall der Ausbeute festgestellt werden (26, 50). Dieser Effekt, der auf eine vermehrte Bildung von Molekularprodukten (Rekombinationen) innerhalb der strahlenchemischen Primärprozesse zurückgeführt werden kann, soll im folgenden wegen seiner grundsätzlichen Bedeutung kurz diskutiert werden.

Der Entstehungsort der Radikale ist in den "clusters" oder Ionenhaufen zu suchen, die von den Primärionisationen und den Sekundärionisationen in deren unmittelbarer Nähe gebildet werden. Aus massenspektroskopischen Untersuchungen an bestrahltem Wasserdampf weiß man, daß primär neben geringen Mengen von H^+ - und OH^+ - Ionen vorwiegend H_2O^+ -Ionen entstehen. Es wird deshalb als Grundlage der weiteren Überlegungen angenommen, daß im bestrahlten Wasser in den "clusters" zunächst H_2O^+ -Ionen auftreten, die hydratisiert werden und von denen sodann ein OH-Radikal abdissoziiert. Für den Mechanismus dieser Radikalbildung wurden von LEA sowie von BURTON, MAGEE

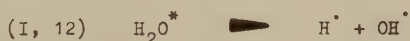
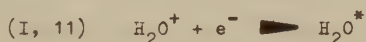
und SAMUEL zwei Modelle entwickelt, die eine verschiedene räumliche Verteilung der H- und OH-Radikale ergeben. Die den beiden Mechanismen zugrunde liegenden Annahmen unterscheiden sich in der Beschreibung des Verhaltens des bei der H_2O^+ -Bildung entstehenden Elektrons.

LEA (32) nimmt an, daß dieses Elektron nach einer Diffusionsstrecke von ca. 150 Å von einem H_2O -Molekül unter Bildung eines H_2O^- -Ions wieder eingefangen wird. Sowohl das in einer Entfernung von 150 Å vom Absorptionsort gebildete negative Wasserion als auch das bei der Absorption entstandene positive Wasserion werden hydratisiert und spalten nach folgenden Mechanismen in H- und OH-Radikale:

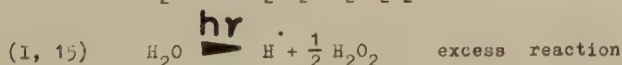
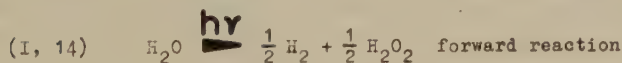
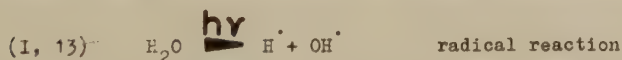


Nach diesem Mechanismus entstehen bei dünn ionisierenden Strahlen die OH-Radikale in verhältnismäßig großen Abständen am Ort der Primärionisationen, während die H-Radikale ca. 150 Å von ihnen entfernt am Absorptionsort des Elektrons gebildet werden. Infolge der Diffusion hat man bereits nach kurzer Zeit eine homogene Verteilung der Radikale, so daß für deren Sekundärreaktionen die Anwendung reaktionskinetischer Betrachtungsweisen erlaubt ist. Bei dicht ionisierenden Strahlen führt hingegen der geringe Abstand der Primärionisationen zu einer zylindersymmetrischen Verteilung der Radikale (OH-Radikale auf der Achse, H-Radikale auf dem Zylindermantel).

BURTON, MAGEE und SAMUEL (7) gehen davon aus, daß das Elektron bereits in einer Entfernung von $20 \text{ \AA}$ vom positiven Ion (Absorptionsort) seine gesamte Energie verloren hat und somit unter Neutralisation des positiven H_2O^+ -Ions bereits nach 10^{-13} sec wieder eingefangen wird, bevor es seinerseits ein negatives Ion bilden kann. Da die Zeitspanne von 10^{-13} sec für eine Dissoziation der positiven Ionen zu kurz ist, entstehen bei der Ladungsneutralisation angeregte Wassermoleküle, die in H- und OH-Radikale mit einer von Anfang an gemischten Verteilung zerfallen. Der Reaktionsmechanismus für die Bildung der H- und OH-Radikalen wäre hiernach folgendermaßen zu formulieren:



Während der Mechanismus der Vorgänge, die im Anschluß an die Energieabsorption innerhalb von 10^{-13} sec zur Bildung von H- und OH-Radikalen führen, bis heute noch nicht völlig geklärt ist, wurden von ALLEN Summenformeln angegeben, mit denen sich die in bestrahlten wässrigen Lösungen beobachteten Endprodukte erklären lassen. In bezug auf die primär erzeugten Radikale hat man zwei konkurrierende Prozesse zu betrachten: die Rekombination der Radikale innerhalb der Ionenhaufen und deren Diffusion aus den Ionenhaufen heraus. Die Bildung der dabei entstehenden Endprodukte wird nach dem Vorschlag von ALLEN formal in den folgenden Gleichungen zusammengefaßt:

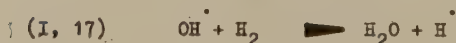
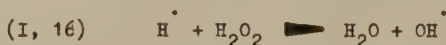


Die Reaktionen (I, 13) - (I, 15) führen mit einer Halbwertszeit von 10^{-7} sec (9) zur Erzeugung von H_2 - und H_2O_2 - Molekülen (mit konstanter Ausbeute G_{H_2} und $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$) sowie zum Auftreten von

H- und OH-Radikalen (mit ebenfalls konstanten Ausbeuten G_H und G_{OH}) außerhalb der Ionenhaufen, wo sie schon 10^{-6} sec nach der Primärisierung in praktisch homogener Verteilung vorliegen.

Da die Rekombinationen bei der Entstehung von Molekularprodukten (gemäß I, 14 - 15) bereits innerhalb der "clusters" stattfinden, ist die Anzahl der so gelöschten Radikale, die also für die Erzeugung eines nachweisbaren Effektes verlorengehen, nur abhängig von der räumlichen Verteilung der Elementarakte auf der Bahn eines Primärteilchens. Der relative Anteil dieser Reaktionen steigt deshalb auch mit der linearen Ionisationsdichte der benutzten Strahlung an. (Rekombinationen werden durch geringere Abstände benachbarter Radikalhäufchen begünstigt) Ein einfluß der Dosisleistung, - d.h. der absoluten Anzahl von Elektronenbahnen - auf die Primärausbeuten G_H und G_{OH} bzw. G_{H_2} und $G_{H_2O_2}$ ist in dieser Phase der Reaktion solange nicht zu erwarten, als die Entfernung der Bahnen voneinander eine Wechselwirkung von Radikalen aus "clusters" verschiedener Teilchenbahnen verhindert. Bei einer Dosis von 10^5 r - entsprechend einer Energie von $6 \cdot 10^{18}$ eV/cm³ Wasser - hat man mit einem mittleren Abstand der Ionenhäufchen von 250 Å zu rechnen gegenüber einem Durchmesser der einzelnen "clusters" von ca. 20 Å (26). Da außerdem die Reaktionen in den Ionenhäufchen mit einer Halbwertszeit von ca. 10^{-7} sec ablaufen und bereits nach ca. 10^{-6} sec die Radikale homogen verteilt sind, ergibt sich, daß selbst bei Dosisleistungen von 10^5 r/μsec = 10^{11} r/sec noch kein merklicher Einfluß der Dosisleistung auf die Primärausbeuten der Radikale und Molekularprodukte nach (I, 13 - 15) erwartet werden kann.

In reinem Wasser wird ein Teil der Molekularprodukte in Sekundärreaktionen mit den H- und OH-Radikale wieder abgebaut. Kettenreaktionen von der folgenden Art sind dabei maßgeblich beteiligt (15):



Aber auch sekundäre Rekombinationen der OH-Radikale zu H_2O_2 sind möglich. Die Überlagerung der Bildung von H_2O_2 (mit konstanter Ausbeute $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$) gemäß (I, 13 - 15) und der sekundären Reaktionen unter Beteiligung der Radikale nach den Beispielen (I, 16 - 17) führt in reinem Wasser zu einem Gleichgewichtszustand, der nun nicht mehr linear von der Dosisleistung abhängt. GHORMLEY (15) konnte bei Bestrahlung reinen Wassers mit 1,5 MeV-Elektronen zeigen, daß die H_2O_2 -Konzentration annähernd linear mit der Wurzel aus der Dosisleistung ansteigt. Mit Hilfe von Ultrafraktionierungsversuchen bestimmte er eine mittlere Lebensdauer der beteiligten Kettenträger von ca. 10^{-3} sec.

Falls jedoch "Radikalfänger" (in Form von Substratmolekülen oder Verunreinigungen) im Wasser vorhanden sind, finden keine Rückreaktionen der Radikale mit den Molekularprodukten statt. Die Radikale reagieren nach Abschluß der Primärprozesse (I, 13 - 15) praktisch alle innerhalb einer sehr kurzen Zeit mit den gelösten Molekülen, sofern deren Konzentration eine von ihrer Reaktionsgeschwindigkeit abhängige "Grenzkonzentration" (ca. 10^{-4} molar) überschreitet. Die konstante, dosisleistungsunabhängige Ausbeute bei den meisten strahlenchemischen Reaktionen ist hiernach eine Folge davon, daß bis zu nicht extrem hohen Dosisleistungen Rekombinationen außerhalb der "clusters" nicht mehr vorkommen und damit für die Reaktionen mit den gelösten Molekülen eine konstante Anzahl von Radikalen zur Verfügung steht. Auch der allgemein beobachtete Abfall der Ausbeute bei sehr kleinen Konzentrationen kann im Bereich der üblichen Dosisleistungen nach neuerer Auffassung nicht auf Grund der Beteiligung von Rekombinationsprozessen gedeutet werden. Wegen der fehlenden Dosisleistungsabhängigkeit muß man vielmehr annehmen, daß er infolge von Konkurrenzreaktionen zwischen Radikalen und Verunreinigungen zustande kommt. (B, 3)

Da die Wahrscheinlichkeit von bimolekularen Löschreaktionen der Radikale wesentlich durch das Konzentrationsverhältnis von Radikalen zu Substratmolekülen bestimmt wird, ist bei extrem hohen Dosisleistungen (hoher Radikalkonzentration) und sehr niedriger Substrat-

konzentration - wenn die Radikalkonzentration vergleichbar wird mit der Konzentration der Substratmoleküle - eine Erniedrigung der Ausbeutewerte infolge Rekombinationen der Radikale zu erwarten. Einen Hinweis in dieser Richtung liefern Versuche von SUTTON und ROTBLAT (50), die bei Dosisleistungen zwischen 10^8 und 10^{10} rad/sec einen Abfall des Verhältnisses $G_{(Fe^{+++})}/G_{(Ce^{+++})}$ feststellten. Auf Grund der Kinetik der Eisen- und Cer-Reaktion muß man daraus auf eine Verringerung der Konzentration der OH-Radikale zugunsten des Anteils der Molekularprodukte schließen.

Der Nachweis binolekularer Löschprozesse zwischen den Radikalen nach dem Abschluß der Primärprozesse (I, 13 - 15) bei extrem hohen Dosisleistungen gelang in jüngster Zeit HUTCHINSON (26) bei der Bestrahlung von Methylenblau-Lösungen mit 6 MeV-Elektronenimpulsen (10^{-6} sec). HUTCHINSON beobachtete bei Dosisleistungen von 10^4 r/µsec = 10^{10} r/sec und einer Methylenblau-Konzentration von 2 µg/ml ($5 \cdot 10^{-6}$ molar) einen Rückgang der Ausbeute auf ein Viertel ihres Wertes bei kleinen Dosisleistungen. Diese Verringerung der Ausbeutewerte führt er auf die Rekombinationen der (OH)-Radikale zurück, die für die Inaktivierung der Methylenblau-Moleküle verantwortlich sind. Reaktionskinetisch läßt sich für die Konzentration der (OH)-Radikale unter diesen Voraussetzungen die folgende Differentialgleichung angeben:

$$(I, 18) \quad \frac{d[OH]}{dt} = k_1 J - k_2 [OH][S] - k_3 [OH]^2$$

wobei das zweite Glied die Löschung durch Substratmoleküle [S] und das dritte Glied die Rekombination der (OH)-Radikale berücksichtigt. Die Ausbeute, die sich für die (OH)-Konzentration im stationären Zustand nach der obigen Differentialgleichung (I, 18) ergibt, ist eine nichtlineare Funktion der Dosisleistung. Das gleiche gilt dann entsprechend für die inaktivierten Methylenblau-Moleküle. Bei Vernachlässigung des quadratischen Gliedes entspricht die Gleichung (I, 18) hingegen genau der von WEISS angegebenen (I, 4 - 5), die eine von der Dosisleistung unabhängige Ausbeute beschreibt.

Wegen der sehr kurzen Radikallebzeiten und der extrem hohen Dosisleistungen, die angewandt werden müssen, um Rekombinationsprozessen

Nach Gleichung (I, 18) einen merklichen Einfluß auf den Reaktionsablauf in verdünnten wässrigen Lösungen zu verschaffen, sind Ultrafraktionierungsversuche im Bereich mittlerer Dosisleistungen zur Analyse dieser Reaktionen nicht geeignet. Ganz ähnliche Gleichungen gelten jedoch für Kettenreaktionen, bei denen der Kettenabschluß in bezug auf die Kettenträger bimolekular verläuft. Da außerdem die mittlere Lebensdauer von Kettenträgern oft um mehrere Zehnerpotenzen größer ist als die der oben betrachteten Radikale, kann man an derartigen Systemen schon bei relativ kleinen Dosisleistungen (J ca. 10^3 r/min) und niedrigen Impulsfrequenzen (T ca. 10^{-3} bis 10^{-1} sec) die Wirkungsweise einer Impulsbestrahlung studieren. Im Hinblick auf die später zu diskutierenden experimentellen Ergebnisse sollen im Anschluß an dieses Kapitel die Geschwindigkeitsgleichungen von Kettenreaktionen, soweit sie für das folgende von Bedeutung sind, kurz behandelt werden.

3. Die Dosisleistungsabhängigkeit der Ausbeute bei Kettenreaktionen als Folge einer bimolekularen Kettenabbruchreaktion

Innerhalb einer Kettenreaktion werden üblicherweise die folgenden Reaktionsschritte unterschieden:

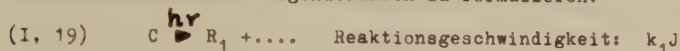
- a) Die Startreaktion, bei der unter dem Einfluß äußerer Einwirkungen, z. B. ionisierender Strahlen, die für das Anlaufen der Reaktionskette verantwortlichen instabilen Zwischenprodukte R_1 - Kettenträger - gebildet werden.
- b) Eine Folge von verschiedenen, hintereinander geschalteten Reaktionen, die mehrmals durchlaufen werden und in deren Verlauf sowohl stabile Endprodukte entstehen als auch die primär, z. B. durch Strahleneinwirkung, gebildeten Kettenträger R_1 durch andere instabile Zwischenprodukte $R_2 \dots R_n$ ersetzt werden. Aus dem letzten Reaktionsschritt resultiert die Neubildung der primären Kettenträger R_1 , die wieder in die Anfangsreaktion eingehen und somit die Kette schließen.
- c) Die Abschlußreaktion, die zur Inaktivierung eines einzigen oder mehrerer Kettenträger führt.

Da innerhalb der Kette (2) für jedes verschwindende instabile Molekül R_1 ein neuer Kettenträger R_{i+1} entsteht, ist im stationären Zustand die Konzentration der Kettenträger konstant. Die mittlere Konzentration der Kettenträger $R_1, \dots, R_n$ wird durch das Verhältnis ihrer Bildungsrate gemäß (1) zur Vernichtungsrate infolge gleichzeitig stattfindender Löschprozesse gemäß (3) bestimmt. Die Bildungsgeschwindigkeit der innerhalb der Kette auftretenden Reaktionsprodukte hängt somit wesentlich von der Art der Löschreaktionen ab. Dafür kommen bimolekulare Reaktionen der Kettenträger untereinander oder monomolekulare Reaktionen unter Beteiligung von Fremdmolekülen in Frage. Bei genügend kleiner Löschrate wird die Reaktionskette nach (2) von jedem gemäß (1) gebildeten Kettenträger R_1 mehrmals durchlaufen. Da hierbei jeweils auch stabile Endprodukte entstehen, sind Kettenreaktionen allgemein durch eine hohe Ausbeute gekennzeichnet.

Je nach der Anzahl der beteiligten Kettenglieder und der Art der Löschreaktionen kann eine Kettenreaktion auf mannigfache Art realisiert werden. Um den Zusammenhang zwischen der Dosisleistungsabhängigkeit der stabilen Endprodukte und der Art der Abschlußreaktion nach (3) aufzuzeigen, wollen wir uns hier jedoch auf die Diskussion von Beispielen beschränken, bei denen nur ein Kettenträger Löschreaktionen nach (3) unterliegt. Kettenreaktionen mit zwei Kettenträgern R_1 und R_2 wurden von NOYES (39) im Hinblick auf photochemische Reaktionen in der Gasphase diskutiert. Neuerdings benutzten HUMMEL, VAN CLEAVE und SPINKS (B, 6) ähnliche Überlegungen zur Interpretation der Strahlenreaktionen von Chloroformlösungen in Wasser.

Für die mathematischen Betrachtungen gehen wir davon aus, daß bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen auf die Moleküle der betrachteten Ausgangssubstanz C reaktionsfähige Radikale R_1 mit der Ausbeute k_1 entstehen. Die außerdem noch auftretenden Nebenprodukte wollen wir im folgenden außer Acht lassen. Unter Beteiligung von anderen, in der Lösung vorhandenen Verbindungen (A, B...) leiten diese Radikale eine Kettenreaktion ein, bei der aus jedem Reaktionsschritt sowohl ein neuer Kettenträger R_{i+1} als auch ein stabiles Endprodukt (E, F...) resultiert. Die instabilen Zwischenprodukte reagieren sofort nach ihrer Bildung in Folgereaktionen weiter oder werden durch bi- bzw. monomolekulare Löschreaktionen aus der Kette herausgenommen. Unter

kontinuierlicher Bestrahlung stellt sich gemäß der Neubildungs- und Löschrates ein Gleichgewichtszustand für die Konzentration der Kettenträger ein, der dann für die Bildungsgeschwindigkeit stabiler Endprodukte maßgebend ist. In dem Sonderfall einer zweigliedrigen Kettenreaktion mit den Kettenträgern R_1 , R_2 , den stabilen Endprodukten E, F und einer bimolekularen Löschreaktion der Kettenträger R_1 ist der Reaktionsmechanismus folgendermaßen zu formulieren:



Die zeitliche Änderung der Konzentration der Kettenträger R_1 und R_2 wird danach durch die folgenden Differentialgleichungen beschrieben:

$$(I, 23) \quad \frac{dR_1}{dt} = k_1 J - k_2 R_1 A + k_3 R_2 B - 2k_b R_1^2$$

$$(I, 24) \quad \frac{dR_2}{dt} = k_2 R_1 A - k_3 R_2 B$$

Um die Überlegungen auch auf impulsbestrahlte Systeme übertragen zu können, soll an dieser Stelle vorausgesetzt werden, daß die Reaktion (I, 20) geschwindigkeitsbestimmend ist und die Folgereaktion ihr gegenüber sehr schnell verläuft, so daß sich das System nicht nur unter kontinuierlicher Bestrahlung, sondern auch während einer impulsmodulierten Bestrahlung bezüglich der Konzentration des Kettenträgers R_2 praktisch dauernd im stationären Zustand befindet ($dR_2/dt = 0$). Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so führt der Versuch einer kinetischen Beschreibung der Reaktion unter nichtstationären Verhältnissen zu erheblichen mathematischen Schwierigkeiten. Mit Hilfe der Bedingung $dR_2/dt = 0$ erhält man aus (I, 23-24) die folgende Differentialgleichung für die Konzentration der R_1 :

$$(I, 25) \quad \frac{dR_1}{dt} = k_1 J - 2k_b R_1^2$$

Die Gültigkeit der Gleichung (I, 25) ist nicht auf den Sonderfall einer zweigliedrigen Reaktion beschränkt, sondern sie trifft entsprechend auch für n-gliedrige Reaktionen zu, sofern man nur die erweiterte Voraussetzung machen kann, daß alle Folgereaktionen gegenüber dem ersten Kettenschritt sehr schnell verlaufen und für alle Kettenglieder R_1 mit $2k_1 n$ zu jedem Zeitpunkt gilt: $dR_1/dt = 0$.

Bei kontinuierlicher Bestrahlung liegt nach einer sehr kurzen Anlaufzeit das ganze System sowohl bezüglich der R_1 als auch bezüglich R_2 im stationären Zustand vor. Mit $dR_1/dt = dR_2/dt = 0$ kann man aus den Gleichungen (I, 23-24) die Konzentration von R_1 im stationären Zustand R_{1s} berechnen:

$$(I, 26) \quad R_{1s} = \sqrt{\frac{k_1 J}{2k_b}}$$

Die Bildungsrate der zu messenden stabilen Endprodukte E und F unter kontinuierlicher Bestrahlung mit der Dosisleistung J läßt sich dann folgendermaßen darstellen:

$$(I, 27) \quad \frac{dE}{dt} = \frac{dF}{dt} = k_2 R_{1s} A = k_3 R_{2s} B = k_2 A \sqrt{\frac{k_1 J}{2k_b}}$$

Es ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl für die Bildung von E als auch für die Endprodukte in allen weiteren Kettenschritten (F...) proportional zur Wurzel aus der Dosisleistung verläuft. Die Ausbeute nimmt also wegen des wachsenden Einflusses der bimolekularen Löschreaktion umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Dosisleistung ab.

Die Lebensdauer der Kettenträger, die bei dosisleistungsabhängigen Reaktionen gleichfalls von der Dosisleistung abhängt, ergibt sich definitionsgemäß als diejenige Zeitspanne, innerhalb der die im stationären Zustand vorhandene Radikalkonzentration neu entsteht bzw. gelöscht wird (im stationären Zustand: Löschrage = Bildungsrate). Auf Grund der folgenden Bedingung (I, 28) läßt sich die Lebensdauer τ_b leicht aus dem Reaktionsmechanismus berechnen:

$$(I, 28) \quad k_1 J \tau_b = R_{1s}$$

und mit (I, 26):

$$(I, 29) \quad \tau_b = \frac{1}{\sqrt{2k_1 k_b J}}$$

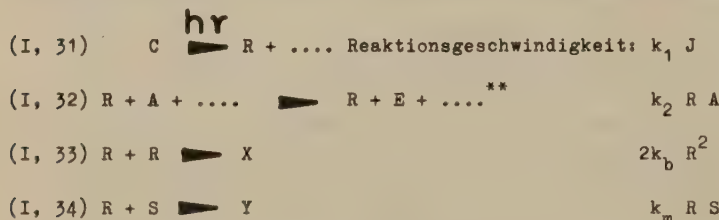
Der vorliegende Mechanismus läßt auf Grund der Dosisleistungsabhängigkeit einer Reaktion allein keine Entscheidung zu, aus welchem Kettenschritt die gemessenen stabilen Reaktionsprodukte resultieren oder ob sie sogar in mehreren Schritten gleichzeitig gebildet werden. Anders liegen die Verhältnisse jedoch, wenn in analoger Weise eine bimolekulare Löschung des Kettenträgers R_2 angenommen wird. Die Übertragung der obigen Überlegungen bezüglich der Bildungsrate von E und F im stationären Zustand ergibt dann eine unterschiedliche Dosisleistungsabhängigkeit, je nachdem, in welchem Reaktionsschritt das betrachtete Produkt entsteht.

Eine rein monomolekulare Löschreaktion eines Kettenträgers unter Beteiligung von Fremdmolekülen S gemäß $k_m R S$ führt natürlich zu einem linearen Zusammenhang zwischen Dosisleistung und Bildungsrate stabiler Endprodukte. Die mittlere Lebensdauer der Kettenträger τ_m ist unabhängig von der Dosisleistung und ergibt sich mit der Gleichung (I, 28) aus der Gleichgewichtskonzentration der Kettenträger als:

$$(I, 30) \quad \tau_m = \frac{1}{k_m S}$$

Im Hinblick auf die spätere Interpretation experimenteller Untersuchungen soll noch eine Reaktion in bezug auf ihre Dosisleistungsabhängigkeit diskutiert werden, bei der einer der Kettenträger sowohl in einer bimolekularen als auch in einer monomolekularen Reaktion gelöscht wird. Wegen der mathematischen Beschreibung der nichtstationären Vorgänge und weil im betrachteten Fall Hinweise über die Anzahl der beteiligten Kettenglieder fehlen, wollen wir für dieses System analog zu oben (vgl. Gleichung I, 23 - 24) voraussetzen, daß sämtliche Reaktionen in der Kette gegenüber dem ersten Schritt sehr schnell verlaufen und daß sich alle Kettenträger

R_1 mit $\frac{1}{2}$ im Gleichgewicht befinden. Der Reaktionsmechanismus für dieses System läßt sich dann allgemeiner folgendermaßen zusammenfassen:



Die Differentialgleichungen für die zeitlichen Konzentrationsänderungen der Kettenträger R und der umgewandelten Moleküle E lauten dann folgendermaßen:

$$\begin{array}{ll}
 \text{(I, 35)} & \frac{dR}{dt} = k_1 J - 2k_b R^2 - k_m S R \\
 \text{(I, 36)} & \frac{dE}{dt} = k_2 R A
 \end{array}$$

Im stationären Zustand, der sich unter kontinuierlicher Bestrahlung eingestellt, gelten mit $dR/dt = 0$ für R_s und $(dE/dt)_s$ die folgenden Gleichungen:

$$\begin{array}{ll}
 \text{(I, 37)} & R_s = - \frac{k_m S}{4 k_b} + \sqrt{\frac{(k_m S)^2}{(4 k_b)^2} - \frac{k_1 J}{2 k_b}} = \frac{k_m S}{4 k_b} \left[\sqrt{1 + \frac{8 k_b k_1 J}{(k_m S)^2}} - 1 \right] \\
 \text{(I, 38)} & \left(\frac{dE}{dt} \right)_s = k_2 A \frac{k_m S}{4 k_b} \left[\sqrt{1 + \frac{8 k_b k_1 J}{(k_m S)^2}} - 1 \right]
 \end{array}$$

$(dE/dt)_s$ hängt somit nach einer komplizierteren Funktion von der Dosisleistung ab, deren Verlauf für große und kleine Dosisleistungen leicht abgeschätzt werden kann. Entwickelt man die Wurzel, was für kleine Dosisleistungen J erlaubt ist, so erhält man nach Gleichung (I, 38) für $(dE/dt)_s$ die gleiche Funktion, die das System im gesamten Dosisleistungsbereich beim Vorliegen einer rein monomolekularen Löschreaktion beschreibt:

** Entsprechend der Anzahl beteiligter Kettenglieder können in der Summenreaktion (I, 32) außer A und E noch weitere Reaktionspartner und stabile Endprodukte auftreten.

$$(I, 38a) \left(\frac{dE}{dt}\right)_S = k_2 A \frac{k_m S}{4 k_b} \frac{4 k_b}{(k_m S)^2} k_1 J = \frac{k_1 J}{k_m S} k_2 A \quad \text{für}$$

$$8 k_b k_1 J \ll (k_m S)^2$$

Bei großen Dosisleistungen kann man hingegen in der Gleichung (I, 38) zunächst im Radikanden und dann auch in der Klammer die Eins gegenüber dem anderen Summanden vernachlässigen. Da infolge der großen Konzentration der Kettenträger die bimolekulare Löschreaktion überwiegt, ergibt sich $(dE/dt)_S$ als proportional zur Wurzel aus der Dosisleistung. (vgl. Gleichung (I, 27)):

(I, 38b)

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_S = k_2 A \cdot \frac{k_m S}{4 k_b} \sqrt{\frac{8 k_b k_1 J}{(k_m S)^2}} = k_2 A \cdot \sqrt{\frac{k_1 J}{2 k_b}} \quad \text{für}$$

$$8 k_b k_1 J \gg (k_m S)^2$$

Auch für die Lebensdauer der Kettenträger läßt sich aus (I, 37) eine Funktion ableiten, in der die Lebensdauern für die beiden Spezialfälle nach (I, 29) und (I, 30) enthalten sind:

$$(I, 39) \quad \tau_{mb} = \frac{1}{4 k_1 J} \frac{k_m S}{k_b} \left[\sqrt{1 + \frac{8 k_b k_1 J}{(k_m S)^2}} - 1 \right]$$

Bei den bisher diskutierten Fällen nahm die Reaktionsgeschwindigkeit höchstens proportional oder schwächer als proportional mit der Dosisleistung zu. Sie entsprechen also einem Zeitfaktor kleiner als 1. Nimmt man aber für die zum Effekt führende Reaktion einen Prozess höherer als der ersten Ordnung an, dann kann die Ausbeute auch mit der Dosisleistung zunehmen. (Zeitfaktor größer als 1) Dies ist z. B. der Fall, wenn als Effekt das bei der Rekombination der Kettenträger entstehende stabile Molekül X verfolgt wird. (I, 15)

Mit $(dX/dt)_S = 2 k_b R_S^2$ (I, 40) ergibt sich aus (I, 37):

$$(I, 41) \quad \left(\frac{dX}{dt}\right)_S = \frac{(k_m S)^2}{8 k_b} \left[\sqrt{1 + \frac{8 k_b k_1 J}{(k_m S)^2}} - 1 \right]^2$$

Für kleine J kann man durch Entwicklung der Wurzel eine quadratische Zunahme von dX/dt mit der Dosisleistung herleiten,

$$\left(\text{für } 8 k_b k_1 J \ll (k_m S)^2 \text{ ist } \left(\frac{dX}{dt} \right)_S = \frac{2 k_b k_1 J^2}{k_m S} \right)$$

bei großen J steigt $(dX/dt)_S$ stärker als proportional mit der Dosisleistung an.

Die Diskussionen haben gezeigt, wie sich auf Grund spezieller Annahmen verschiedene Formen der Dosisleistungsabhängigkeit reaktionskinetisch erklären lassen und in welcher Form "Zeitkonstanten" bei den einzelnen Reaktionen beteiligt sind. Der Gegenstand aller weiteren Überlegungen ist die Bestimmung dieser "Zeitkonstanten" mit Hilfe der Ultrafraktionierungsmethode.

Kapitel C

Aufgabenstellung bei der vorliegenden Arbeit

In der vorliegenden Arbeit sollen an Hand der einzelnen Modelle zur Interpretation - insbesondere dosisleistungsabhängiger - Strahlenwirkungen (durch "Treffzeit" erweiterte Treffertheorie, Reaktionskinetik) die Aussagemöglichkeiten von Ultrafraktionierungsversuchen für die Aufklärung von Wirkungsmechanismen ionisierender Strahlen theoretisch und experimentell untersucht werden. Die Behandlung dieser Aufgabe ist eng mit dem bisher diskutierten Problem verknüpft, welche Bedeutung den "Zeitkonstanten" in den einzelnen Modellen zukommt, ob sie formal eingeführt werden (Treffertheorie) und demzufolge auch nur formalen Aussagewert haben oder ob sie sich zwanglos aus dem Reaktionsmechanismus ergeben (reaktionskinetische Beschreibungsweise). In jedem Falle setzt die sinnvolle Interpretation der mit der Ultrafraktionierungsmethode gemessenen "Zeitkonstanten" die Annahme eines zumindest formalen Wirkungsmechanismus' voraus, der im allgemeinen Fall aus Versuchen unter kontinuierlicher Bestrahlung oder in Sonderfällen auch aus der Analyse der nichtstationären Vorgänge unter ultrafraktionierter Bestrahlung abgeleitet werden kann. Ziel der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit war zu demonstrieren, wie aus dem Verhalten eines reaktionskinetisch zu beschreibenden Systems im stationären und nichtstationären Zustand (unter kontinuierlicher und impulsmodulierter Bestrahlung) sich ein geschlossenes Bild über den Reaktionsmechanismus entwickeln läßt.

Zunächst war es nötig, an theoretischen Beispielen treffertheoretischer und reaktionskinetischer Natur die Wirkungsweise einer impulsmodulierten Bestrahlung zu studieren und die zu erwartenden Ergebnisse zu diskutieren. Im Hinblick auf die experimentellen Untersuchungen wird auf die Kinetik einer Kettenreaktion mit mono- und bimolekularem Kettenabschluß näher eingegangen und dabei ein Netzwerk

aus elektrischen Schaltelementen angegeben, dessen Verhalten von den gleichen Differentialgleichungen beschrieben wird. Durch Belastung dieses Netzwerkes mit elektrischen Impulsen kann man die Reaktionsgeschwindigkeit des analogen chemischen Systems unter Impulsbestrahlung imitieren und an Hand der hierbei gewonnenen Ergebnisse die zu erwartende Frequenzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ableiten.

Quantitative Untersuchungen an einer strahlenchemischen Reaktion sollten sodann die oben theoretisch gewonnenen Aussagen belegen. Als System wurde eine wässrige Lösung von Chloralhydrat ($\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$) gewählt und daran die Reaktionsgeschwindigkeit für die HCl-Bildung getestet. Maßgebend für die Wahl dieses Systems war einmal die aus der Literatur bekannte hohe Ausbeute - also hohe Empfindlichkeit - bei dieser Reaktion und zum anderen der methodische Vorteil, daß der Effekt - hier die HCl-Bildung - durch Leitfähigkeitsmessungen kontinuierlich während der Bestrahlung überwacht werden konnte.

Als Grundlage aller weiteren Überlegungen war zunächst die genaue experimentelle Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Dosisleistung unter kontinuierlicher Bestrahlung nötig. Die theoretische Interpretation dieser Messungen führt zur Aufstellung eines Modellmechanismus', dessen Gültigkeit durch Impulsbestrahlungsversuche in zweifacher Hinsicht erhärtet werden kann. Einmal soll der Verlauf der Anlauf- und Abklingfunktionen für die Reaktionsgeschwindigkeit bei Beginn und Ende der Röntgenimpulse in Beziehung gesetzt werden zur Art der Dosisleistungsabhängigkeit unter kontinuierlicher Bestrahlung. Dabei ergibt sich auch eine Interpretation für die "Zeitkonstanten" dieser Reaktion (Kettenlebenszeiten), die in dem Modellmechanismus ähnlich (I, 29, 30 und 39) Terme von Reaktionskonstanten darstellen. Die zweite Methode zur Bestimmung der "Zeitkonstanten" besteht in der Messung der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Impulsfrequenz. Der Anschluß dieser statischen Messungen unter Impulsbestrahlung an die Ergebnisse aus den kontinuierlichen Bestrahlungsversuchen sowie an die Anlauf- und Abklingfunktionen erfolgt über die im Kapitel (II,B) beschriebenen Analogieuntersuchungen an einem elektrischen Modell.

Die Durchführung der obigen Experimente bei verschiedenen Temperaturen soll Aufschluß geben über die Temperaturabhängigkeit der berechneten Reaktionsgrößen. Um zu einer Trennung der Wirkungsweise der am gelösten Stoff (Chloralhydrat) und am Lösungsmittel absorbierten Energie zu gelangen, wurden Lösungen verschiedener Konzentration bestrahlt. Die Ergebnisse erlauben die Ausbeutewerte für die direkt am Chloralhydrat und für die am Wasser absorbierte Energie zu berechnen.

Die Methode der Ultrafraktionierung und ihre Aussagen

Kapitel A

Charakterisierung der Methode

Die nichtlineare Dosisleistungsabhängigkeit (Zeitfaktor) von Strahlenreaktionen kann auf Grund einer zeitabhängigen Wirkwahrscheinlichkeit der Einzeltreffer oder spezieller Sekundärreaktionen von primär durch die Strahlung gebildeten Einheiten (z.B. Radikalen) mit begrenzter Lebensdauer gedeutet werden. Bei der reaktionskinetischen Interpretation der Versuchsergebnisse führt im einfachsten Fall die Beteiligung von bimolekularen Reaktionen zu einer dosisleistungsabhängigen Ausbeutefunktion. Zur Bestimmung der "Zeitkonstanten" dieser Reaktionen, die nicht auf Grund der Dosisleistungsabhängigkeit des Effektes unter kontinuierlicher Bestrahlung allein ermittelt werden können, eignet sich in der Strahlenchemie und in der Strahlenbiologie die Technik der "Ultrafraktionierung". Der Methode nach ist sie identisch mit der "intermittierenden Bestrahlung" aus der Photochemie, die bereits 1924 von BERTHOUD und BELLENOT (zit. in (2)) zur Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit einer photochemischen Reaktion benutzt wurde. Diesen Versuchen lag die Absicht zugrunde, mit Hilfe rotierender Blenden die Intensität einer Lichtquelle zu variieren. Die Autoren wiesen aber damals schon darauf hin, daß diese Methode der Intensitätsveränderung zu einem Einfluß der Impulsfrequenz auf den Reaktionsablauf führt, sofern die Pausezeiten nicht sehr kurz sind gegenüber den Zeitkonstanten der betrachteten Reaktion. Im Anschluß daran untersuchten dann ein Jahr später (1925) BRIERS, CHAPMAN und WALTERS (2) den Einfluß der Impulsfrequenz genauer und zeigten, daß man bei Kettenreaktionen mit rein bimolekularem Kettenabschluß aus Versuchen mit Lichtimpulsen verschiedener Frequenz die Lebensdauer der Kettenträger bestimmen kann.

Experimente mit ultrafraktionierter ionisierender Strahlung werden demgegenüber erst neuerdings im Hinblick auf die folgenden Probleme unternommen (10, 11, 17-22, 26, 33-34, 37, 40, 53-56, B : 5-8):

- a) Im Zusammenhang mit Betrachtungen zum Zeitfaktorproblem ist man in der Strahlenbiologie daran interessiert, die "Zeitkonstanten" der sich an die Energieabsorption anschließenden Folgeprozesse ("Treffzeiten") zu erfahren, um mit ihrer Hilfe die einzelnen Reaktionen identifizieren zu können.
- b) In der Kinetik strahlenchemischer Reaktionen werden durch Versuche mit impulsmodulierter Strahlung Aussagen über die Größen einzelner Reaktionskonstanten ermöglicht, die nicht aus dem Verhalten der Systeme unter stationären Bedingungen zu entnehmen sind.
- c) Viele moderne Bestrahlungsgeräte (wie z.B. das Betatron) geben ihre Energie in kurzen Strahlenimpulsen ab, deren Folgefrequenz und Tastverhältnis durch technische Gegebenheiten vorgeschrieben sind. Bei der Interpretation der durch derartige Geräte hervorgerufenen Strahleneffekte ist zu berücksichtigen, daß neben anderen Parametern (wie z.B. die Ionisationsdichte) auch Impulsfolgefrequenz und Tastverhältnis für einen veränderten Reaktionsablauf verantwortlich sein können. Zur Trennung des Einflusses der verschiedenen Parameter sind Modellversuche nötig, bei denen mit Hilfe geeigneter Anordnungen Impulsfolgefrequenz und Tastverhältnis in einem größeren Bereich verändert werden.

Wie oben bereits andeutungsweise erwähnt wurde, gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten impulsmodulierte, ionisierende Strahlung zur Untersuchung strahlenbiologischer oder strahlenchemischer Reaktionen heranzuziehen: die Betrachtung des mittleren Effektes in Abhängigkeit von der Impulsfolgefrequenz und die direkte Verfolgung der nichtstationären Vorgänge (Anlauf- und Abklingvorgänge) bei Beginn und Ende der Strahlenimpulse als Funktion der Zeit. Beide Methoden führen am Ende auf die Bestimmung der "Zeitkonstanten". Sie unterscheiden sich jedoch in ihren Anforderungen an die zu messende Reaktion sowie im experimentellen und theoretischen Aufwand bei der Ausführung der Messungen und deren

Auswertung.

Die bisherigen Untersuchungen irreversibler Strahleneffekte mit ultrafraktionierter ionisierender Strahlung gehen in allen Fällen aus von der Betrachtung des über mehrere Impulsperioden gemittelten Effektes als Funktion der Impulsfolgefrequenz bei gleicher mittlerer Dosisleistung und gleicher Gesamtdosis (Frequenz-Effekt-Kurve). Da der Effekt hier im Anschluß an die Bestrahlung untersucht werden kann, braucht sich die Messung grundsätzlich nicht von der bei kontinuierlicher Bestrahlung zu unterscheiden, und es bedarf keiner besonderen Voraussetzungen bezüglich der Testmethode. Hingegen setzt die Bestimmung von "Zeitkonstanten" aus der Frequenz-Effekt-Kurve - wie später gezeigt wird - eine nichtlineare Dosisleistungsabhängigkeit der Ausbeute voraus, da anderenfalls der Effekt unabhängig ist von der Impulsfolgefrequenz. "Zeitkonstanten" bei linear von der Dosisleistung abhängigen Reaktionen, wie sie z.B. bei monomolekularen strahlenchemischen Reaktionen in bezug auf die Bestimmung der Reaktionskonstanten wichtig sind, müssen mit Hilfe anderer Untersuchungsmethoden ermittelt werden.

In der vorliegenden Arbeit steht das zweite der beiden erwähnten Verfahren im Mittelpunkt der experimentellen Untersuchungen, bei dem mit Hilfe geeigneter Meßanordnungen der Verlauf der Reaktionsprodukte bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit unter einer Impulsbestrahlung direkt verfolgt wird. Naturgemäß ist die Anwendung dieser Methode auf Systeme beschränkt, die eine unmittelbare und fortlaufende Messung des Strahleneffektes während der Bestrahlung erlauben. Da die Anlauf- und Abklingkurven - aus denen die "Zeitkonstanten" entnommen werden - Lösungen der Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit unter gewissen Anfangsbedingungen darstellen, ist die theoretische Deutung der Kurven und Interpretation der gemessenen "Zeitkonstanten" hier mit wesentlich weniger Schwierigkeiten verbunden als bei der Frequenz-Effekt-Kurve. Allerdings erfordert die Darstellung dieser nichtstationären Vorgänge einen größeren experimentellen Aufwand. Sie ist im allgemeinen nur bei hoher Verstärkung mit elektronischen Hilfsmitteln möglich, weil der Effekt jedes einzelnen Strahlenimpulses nach Größe und zeitlichem Verlauf registriert werden muß. Die Nachweisempfindlichkeit wird vom bestrahlten System her wesentlich durch die Größe der Zeitkonstanten

beeinflusst, da diese die anwendbaren Impulszeiten und damit (bei vorgegebener Dosisleistung) die pro Impuls zugeführte Energie bestimmen.

Gemäß der gewählten Untersuchungsmethode muß man zur Erzeugung impulsmodulierter ionisierender Strahlung ganz verschiedene technische Anordnungen einsetzen. Bei allen Systemen, bei denen sich der Effekt erst nach Abschluß der Bestrahlung ergibt, wird man den mittleren Effekt nach Impulsbestrahlung und dessen Abhängigkeit von der Impulsfolgefrequenz zur Bestimmung der Zeitkonstanten heranziehen. Da sich die Frequenz-Effekt-Kurve für periodisch aufeinanderfolgende Strahlenimpulse mathematisch in vereinfachter Form behandeln läßt, werden Impulsversuche nach dieser, bisher allein gebräuchlichen Methode mit periodischen Impulsen durchgeführt, und man versteht deshalb auch allgemein unter "Ultrafraktionierung" die Verteilung der einem System zugeführten Energie auf periodische Impulsfolgen. Die Art der Impulsmodulation wird dabei beschrieben durch die Angabe von Impulsfolgefrequenz f (sec^{-1}) oder Periodendauer T (Summe aus Impuls- und Pausendauer in sec) und Tastverhältnis $1 : x$ (Quotient aus Impuls- und Periodendauer); bezüglich der Bestrahlungsbedingungen sind diese Parameter noch zu ergänzen durch die "Impulsdosisleistung" J_p und die über eine Periode gemittelte "mittlere Dosisleistung" J , zwischen denen mit dem Tastverhältnis $1 : x$ der folgende Zusammenhang gilt: $J = J_p/x$

Am bequemsten lassen sich periodische Röntgenimpulse erzeugen durch eine rotierende Sektorenscheibe genügender Dicke, mit der die Strahlung einer kontinuierlich arbeitenden Röntgenröhre periodisch unterbrochen wird. Dabei wird allerdings nur der $1 : x$ te Teil der Röntgenstrahlung für den Effekt nutzbar gemacht. Andere Anordnungen wie mit Stromimpulsen betriebene Röhren (unter Verwendung eines Gitters oder von Hochspannungsimpulsen) wurden ebenfalls in der Literatur beschrieben (z.B. WITTE (56)). Sie verlangen aber einen erheblich größeren technischen Aufwand und bringen im Bereich nicht allzu hoher Impulsfrequenzen keinen wesentlichen Vorteil.

Bei der direkten Verfolgung nichtstationärer Vorgänge ist eine periodische Aufeinanderfolge der Impulse weit weniger wichtig als bei der Messung der Frequenz-Effekt-Kurve. Man ist dann vielmehr daran interessiert, in einem "Strahlenblitz" möglichst viel Energie

zu konzentrieren, um die beobachtete Reaktion in einem meßbaren Ausmaße anzustoßen. Beispiele für derartige Untersuchungen finden sich in der Photochemie (z.B. NORRISH (38)), wo im Anschluß an sehr intensive Lichtblitze mit kurz danach ausgelösten Photoblitzen spektralanalytisch die kurzlebigen Reaktionsprodukte nachgewiesen werden konnten. Entsprechende Versuche mit ionisierender Strahlung würden zweckmäßigerweise mit speziellen Röntgenblitzröhren hoher Dosisleistung durchgeführt, da diese Anordnungen erlauben, Impulse sehr hoher Intensität, aber geringer Folgefrequenz, herzustellen. Die durch periodische Unterbrechung üblicher kontinuierlich arbeitender Röntgenanlagen zu gewinnenden Impulsdosen reichen nur bei verhältnismäßig großen Impulszeiten (langsamen Reaktionen) und sehr hohen Ausbeuten dazu aus, den Verlauf des Strahleneffektes während eines Impulses und im Anschluß daran zu verfolgen. An einem chemischen System mit Zeitkonstanten von einigen Hundert Millisekunden gelang z.B. in der vorliegenden Arbeit die Messung der Anlauf- und Abklingvorgänge der Reaktionsgeschwindigkeit unter einer durch rotierende Blenden erzeugten Impulsbestrahlung.

Bei Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf einer Reaktion unter Impulsbestrahlung muß berücksichtigt werden, daß die Dosisleistung während der Strahlenimpulse (z.B. infolge von "Überblendezeiten") meist nicht rechteckförmig ist. Die durch eine mechanische Blendenanordnung erzeugten Strahlenimpulse haben Trapezform. Die Summe ihrer "Überblendezeiten" läßt sich in Abhängigkeit von der Ausdehnung des Bestrahlungsobjektes (b) und der Blendengeschwindigkeit (v) nach Gleichung (II, 1) berechnen:

$$(II, 1) \quad t_{\text{ü}} = \frac{2 \cdot b}{v}$$

Kapitel B

Aussagen der Ultrafraktionierungsversuche

1. Untersuchung des Effektes bei gleichbleibender mittlerer Dosisleistung und Gesamtdosis in Abhängigkeit von der Impulsfrequenz (Frequenz-Effekt-Kurve)
- I. Ableitung der Grenzwerte der Frequenz-Effekt-Kurve aus der Dosisleistungsabhängigkeit

Die Frequenz-Effekt-Kurve nimmt bei sehr hohen und bei sehr niedrigen Frequenzen Grenzwerte an, die eindeutig durch die Art der Dosisleistungsabhängigkeit der betrachteten Reaktion unter kontinuierlicher Bestrahlung gegeben sind. Ihr Zustandekommen läßt sich leicht ableiten, wenn man den zeitlichen Verlauf der Konzentration primär umgewandelter Einheiten (Einzeltreffer mit zeitabhängiger Wirkwahrscheinlichkeit, Radikale) in Systemen mit verschiedenen Zeitkonstanten T während einer Impulsbestrahlung betrachtet (Abb. 2).

Der Grenzwert bei hoher Frequenz wird erreicht, wenn sich das System praktisch während der ganzen Periode in einem stationären Zustand befindet (vgl. Abb. 2a). Anlauf- und Abklingvorgänge wirken sich dann nicht mehr auf den Effekt aus, weil sie nur noch mit vernachlässigbar kleiner Amplitude auftreten. Da die Reaktion wegen ihrer im Verhältnis zur Periodendauer großen Zeitkonstanten dem zeitlichen Verlauf der impulsmodulierten Strahlung nicht mehr folgen kann, wird der Effekt durch die über eine Periode gemittelte Dosisleistung - die mittlere Dosisleistung J - bestimmt. Der entgegengesetzte Grenzwert bei niedriger Frequenz stellt sich hingegen ein, wenn das System sowohl während der Strahlenimpulse als auch während der Pausen getrennt größtenteils im stationären Zustand vorliegt und der Einfluß der Anlauf- und Abklingvorgänge auf den Gesamteffekt vernachlässigbar ist (vgl. Abb. 2c).

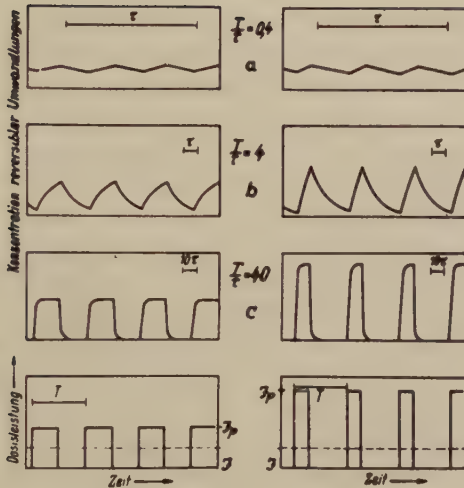


Abb. 2 Die Wirkung einer impulsmodulierten Strahlung auf die reversiblen Umwandlungen einer Strahlenreaktion (Einzeltreffer, Radikale) bei verschiedenen Verhältnissen von Periodendauer T zur Zeitkonstanten τ .

Da die Reaktion den Strahlenimpulsen in bezug auf Impuls- und Pausendauer praktisch trägheitslos folgt, ist der Strahleneffekt gleich dem einer kontinuierlichen Bestrahlung mit der Impulsdosisleistung J_p multipliziert mit dem Tastverhältnis.

Ohne nähere Informationen über den Mechanismus kann man aus der Messung der Dosisleistungsabhängigkeit unter kontinuierlicher Bestrahlung die Dispersionshöhe q - das Verhältnis aus den Grenzwerten bei sehr niedriger und bei sehr hoher Impulsfrequenz - angeben. Hat man andererseits aus den kontinuierlichen Bestrahlungsversuchen ein Bild für den Reaktionsmechanismus gewonnen und die Abhängigkeit des Effektes von der Dosisleistung mathematisch dargestellt ($E = f(J)$), so läßt sich daraus leicht eine Formel für die Dispersionshöhe q in Abhängigkeit von Tastverhältnis $1 : x$ und mittlerer Dosisleistung J ableiten:

$$(II, 2) \quad q = \frac{f(x \cdot J)}{x \cdot f(J)}$$

In den Frequenzbereichen, in denen Anlauf- und Abklingvorgänge merklich zur Ausbildung gelangen, finden wir eine Frequenzabhängigkeit des Effektes zwischen den beiden oben angeführten Grenzwerten (Abbildung 2b). Dieses Frequenzgebiet sei als Dispersionsgebiet bezeichnet und gibt ein Maß für die Zeitkonstanten der Anlauf- und Abklingvorgänge. Bei linear von der Dosisleistung abhängigen Reaktionen ($f(x \cdot J) = x \cdot f(J)$; $q = 1$) entartet die Frequenz-Effekt-Kurve zu einer Geraden. Dies berechtigt aber keinesfalls zu dem Schluß, daß in diesen Fällen keine charakteristischen Zeitkonstanten vorliegen; vielmehr können die Anlauf- und Abklingreaktionen so verlaufen, daß der geringere Effekt infolge der endlichen Anlaufzeit der Reaktion zu Beginn des Impulses genau kompensiert wird durch den Effektzuwachs am Ende des Impulses infolge der endlichen Abklingzeit. Dies ist z.B. der Fall, wenn die Konzentration der für die gemessene Umwandlung verantwortlichen Zwischenprodukte durch eine monomolekulare Löschreaktion bestimmt wird. Die Zeitkonstante einer derartigen Reaktion ist nicht aus der Frequenz-Effekt-Kurve zu entnehmen.

Bei bekannter Dosisleistungsabhängigkeit kann man somit schematisch den Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurve angeben, wenn auch zur Berechnung des genauen Kurvenverlaufs - insbesondere im Dispersionsgebiet - nähere Informationen über den Reaktionsmechanismus nötig sind. Die folgende Abbildung 3 gibt die Konstruktion der Frequenz-Effekt-Kurven für Systeme mit einem Zeitfaktor größer als 1, kleiner als 1 und gleich 1 (dosisleistungsunabhängig) wieder. Ein Zeitfaktor größer als 1 besagt, daß die Ausbeute mit der Dosisleistung anwächst ($f(x \cdot J) > x \cdot f(J)$). Dementsprechend muß man bei einem derartigen System einen Abfall der Ausbeute erwarten ($q > 1$), wenn man von niedrigen Frequenzen (Impulsdosisleistung wirksam) zu höheren Frequenzen (mittlere Dosisleistung wirksam) übergeht. Bei einem System mit einem Zeitfaktor kleiner als 1 steigt umgekehrt die Frequenz-Effekt-Kurve mit wachsender Frequenz an ($q < 1$). Wegen des Zusammenhanges $J_p = x \cdot J$ zwischen der Impulsdosisleistung J_p und der mittleren Dosisleistung J sieht man sofort, daß bei einer Verkleinerung des Tastverhältnisses (Vergrößerung von x , d.h. kürzere und höhere Impulse, längere Pausen) die Dispersionshöhe q vergrößert

wird; dabei bleibt der hochfrequente Grenzwert konstant, während der niederfrequente Grenzwert nach oben bzw. nach unten verschoben wird.

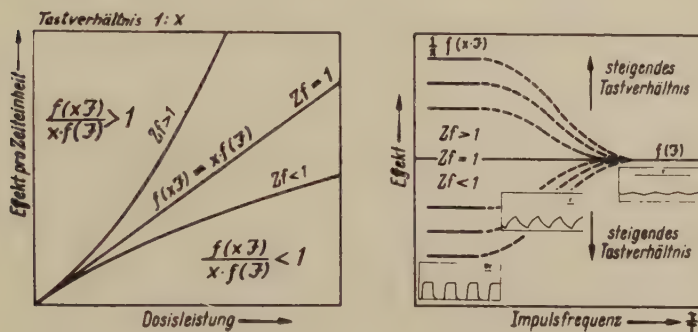


Abb. 3 Schematischer Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurven für verschiedene Formen der Dosisleistungsabhängigkeit sowie der entsprechende Verlauf der reversiblen Umwandlungen

II. Berechnung der Frequenz-Effekt-Kurve für ein Zweitrefferrmodell mit zeitlicher Kopplung zwischen den Einzeltreffern

Aus der Periodendauer $T = 1/f$ für die Dispersionsfrequenz der Frequenz-Effekt-Kurve können die eine Reaktion bestimmenden Zeitkonstanten größenordnungsmäßig abgeschätzt werden. Die Konkretisierung dieser "Zeitkonstanten" ("Treffzeit" oder Terme von Reaktionskonstanten) und ihre genauere Ermittlung ist jedoch nur möglich aus der Interpretation der gesamten Frequenz-Effekt-Kurve auf der Grundlage eines speziellen Wirkungsmechanismus'. Im folgenden soll der genaue Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurven für jeweils ein Beispiel der hier in Frage kommenden Betrachtungsweisen (durch "Treffzeit" erweiterte Treffertheorie und Reaktionskinetik) diskutiert werden.

Als treffertheoretisches Modell wollen wir einen Zweitreffervorgang betrachten, bei dem die Wirkwahrscheinlichkeit von Einzeltreffern durch eine feste "Treffzeit" τ eingeschränkt ist. Von WITTE (53) wurde unter ähnlichen Voraussetzungen die Wirkung einer ultrafrak-

tionierten Röntgenstrahlung auf Drosophila-Puppen diskutiert. Er ging dabei von der Vorstellung aus, daß durch die von einem Elektron im bestrahlten Objekt ausgelösten Ionenpaare "Labilitätszentren" erzeugt werden, die durch Zusammentreffen mit weiteren Elektronen innerhalb der "Labilitätszeit" (Treffzeit) zu einem "Zwillings-" oder "Mehrlingstreffer" und damit zu einer Umwandlung führen.

Zur Berechnung der Frequenz-Effekt-Kurve für das durch eine "Treffzeit"-Bedingung erweiterte Zweitreffmodell muß der zeitliche Verlauf der Wirkwahrscheinlichkeit eines Einzeltreffers innerhalb der "Treffzeit" bekannt sein. Mangels experimenteller Befunde soll hier in Übereinstimmung mit WITTE (53) angenommen werden, daß nach der Zeitspanne τ praktisch keine Schädigungsaktivität eines Einzeltreffers mehr vorliegt; hierbei bleibt offen, ob die Wirkwahrscheinlichkeit nach einer Sprungfunktion erlischt oder ob sie allmählich mit der Zeit abklingt und nach τ "praktisch" keine Schädigungsaktivität mehr vorhanden ist. Da der Effekt durch das Zusammentreffen eines Einzeltreffers mit einem zweiten Treffer innerhalb der Zeitspanne τ ausgelöst werden soll, entspricht diese Reaktion in erster Näherung einer bimolekularen chemischen Reaktion und man kann bezüglich der Dosisleistungsabhängigkeit und des Verlaufs der Frequenz-Effekt-Kurve analoge Ergebnisse erwarten.

Für das zeitliche Verhalten der Konzentration von Einzeltreffern N_E nach Beginn einer Bestrahlung gelten unter den obigen Voraussetzungen die folgenden Überlegungen: bis zum Zeitpunkt τ , der die Lebensdauer der Einzeltreffer angibt, steigt deren Konzentration in erster Näherung linear mit der Zeit an und mündet sodann in ein Plateau ein. In diesem Gleichgewichtszustand werden in jedem Zeitintervall genau so viele Einzeltreffer neugebildet wie verschwinden. Die Steilheit des Anstieges sowie die Konzentration N_E im Gleichgewichtszustand sind durch die Lebensdauer τ und die Dosisleistung J bestimmt. Nach Ende der Bestrahlung erreicht die Konzentration der Einzeltreffer innerhalb der Zeit τ wieder den Wert Null. Der zeitliche Verlauf der $N_E(t)$ bei einer Impulsbestrahlung mit dem Tastverhältnis 1 : 4 ist aus der folgenden Abbildung 4 (siehe Abbildung 4: A, B) zu entnehmen.

Die Änderungsgeschwindigkeit der Konzentration von Einzeltreffern dN_E/dt setzt sich zusammen aus einer Bildungsrate gemäß der Konstanten k und der Dosisleistung $J(t)$ sowie einer Verlustrate der zum Zeitpunkt $(t - \tau)$ gebildeten Zentren. Es ergibt sich somit aus der Neubildungsgeschwindigkeit:

$$(II, 3a) \quad \frac{dN_E^+(t)}{dt} = k J(t)$$

und der Verlustrate:

$$(II, 3b) \quad \frac{dN_E^-(t)}{dt} = - \frac{dN_E^+(t - \tau)}{dt} = - k J(t - \tau)$$

durch Zusammenfassen die zeitliche Konzentrationsänderung der N_E zu:

$$(II, 3) \quad \frac{dN_E(t)}{dt} = k \left[J(t) - J(t - \tau) \right]$$

Für eine Impulsbestrahlung mit dem Tastverhältnis $1 : x$ und der Impulsdosisleistung $J_p = J \cdot x$, bei der die Konzentration der Einzeltreffer innerhalb der Pausen auf den Wert 0 abnimmt, kann man durch Integration der obigen Gleichung (II, 3) die folgenden Beziehungen für die Konzentration $N_E(t)$ in den verschiedenen Zeitintervallen herleiten (t_p -Impulszeit, $x \cdot t_p = T$ -Periodendauer, $J = J_p/x$ -mittlere Dosisleistung):

Impuls: $0 \leq t \leq \tau$ $N_E(t) = k J x t$
(II, 4)

(II, 5) $\tau \leq t \leq t_p$ $N_E(t) = k J x \left[t - (t - \tau) \right] = k J x \tau$

Pause: $t_p \leq t \leq \tau$ $N_E(t) = N_E(t_p)$
(II, 6)

(II, 7) $\tau \leq t \leq t_p + \tau$ $N_E(t) = N_E(t_p) - k J x (t - \tau)$

Diese einfachen Beziehungen beschreiben jedoch nur dann die Konzentration der Einzeltreffer $N_E(t)$ während einer größeren Impulsfolge, wenn sich die Einzeltreffer aus verschiedenen Impulsen nicht überlappen, d. h. wenn am Ende der Periode T die Konzentration N_E auf den Wert 0 abgefallen ist. (Fall A und B in Abbildung 4) Für die Pausendauer $\frac{x-1}{x} \cdot T$ ergibt sich somit die folgende Bedingung:

$$\frac{x-1}{x} \cdot T \geq \mathcal{T}$$

aus der die auf $\mathcal{T}$ bezogene "Grenzfrequenz" $(\mathcal{T}/T)_g$ für die Gültigkeit von (II, 4) bis (II, 7) in Abhängigkeit vom Tastverhältnis berechnet werden kann:

$$(\mathcal{T}/T)_g = \frac{x-1}{x}$$

In Abbildung 4 ist dieser Wert $(\mathcal{T}/T)_g$ für verschiedene Tastverhältnisse angedeutet: ($x = 2: (\mathcal{T}/T)_g = 0,5$; $x = 3: (\mathcal{T}/T)_g = 0,66$; $x = 4: (\mathcal{T}/T)_g = 0,75$).

Die Konzentration $N_E(t)$ bei höheren Impulsfrequenzen ist nicht geschlossen darstellbar und muß je nach Tastverhältnis $1 : x$ und Impulsfrequenz $(\mathcal{T}/T)$ durch stückweises Aneinandersetzen der Funktionen (II, 4) bis (II, 7) für jeden Fall neu berechnet werden (siehe Abbildung 4: C, D, E, F).

Nach den Voraussetzungen des Modells wird eine Einheit dann als geschädigt angesehen, wenn innerhalb der "Treffzeit" $\mathcal{T}$ in hinreichender Nähe eines Einzeltreffers ein weiterer Treffer gesetzt wird. Die Abnahme der Konzentration von Einzeltreffern infolge der Bildung von Mehrfachtreffern soll dabei gegenüber deren spontanen Rückbildung nach Ablauf der "Treffzeit" $\mathcal{T}$ vernachlässigbar klein sein (Gleichung (II, 3b)). Die Zweifachtreffer ergeben sich also gemäß einer Eintrefferreaktion aus den zum jeweiligen Zeitpunkt vorhandenen Einzeltreffern, wobei zu berücksichtigen ist, daß deren Konzentration $N_E(t)$ durch die Bildung von Zweifachtreffern praktisch nicht beeinflußt wird.

Für die innerhalb eines kleinen Zeitintervalls Δt zum Zeitpunkt t_1 neugebildeten Zweifachtreffer $\Delta N_D(t_1)$ gilt somit die folgende Gleichung:

$$(II, 8) \quad \Delta N_D(t_1) = N_E(t_1) (1 - e^{-k' J \Delta t}) \sim N_E(t_1) k' J \Delta t$$

Die Entwicklung der e-Funktion ist dabei erlaubt, weil sich die Konzentration $N_E(t_1)$ infolge Bildung von Mehrfachtreffern innerhalb des Zeitintervalls Δt nur sehr wenig ändern soll. Die Gesamtzahl irreversibler Umwandlungen (Zweifachtreffer) N_D nach der Bestrahlungszeit $\mathfrak{T}$ ergibt sich durch Integration von (II, 8) über alle Zeitintervalle dt zwischen 0 und $\mathfrak{T}$:

$$(II, 9) \quad N_D = \int_0^{\mathfrak{T}} d N_D(t) = \int_0^{\mathfrak{T}} k' J N_E(t) dt$$

Für den Effekt einer kontinuierlichen Bestrahlung mit der Bestrahlungszeit $\mathfrak{T} \gg \mathfrak{T}_0$ und der Dosisleistung J kann man aus (II, 9) unter Verwendung von (II, 5) die folgende Beziehung ableiten:

$$(II, 10) \quad N_D = k k' J^2 \mathfrak{T}$$

Nach (II, 10) ist bei diesem Modell die Ausbeute nicht unabhängig von der Dosisleistung, sondern steigt linear mit ihr an. Bei einer Impulsbestrahlung mit dem Tastverhältnis $1 : x$ und der Impulsdosisleistung $J_p = x \cdot J$ hat man demgemäß eine Dispersion der Frequenz-Effekt-Kurve zu erwarten. Die Dispersionshöhe q (Verhältnis von niederfrequentem zu hochfrequentem Grenzwert) läßt sich nach (II, 2) in Abhängigkeit von mittlerer Dosisleistung J und Tastverhältnis $1 : x$ folgendermaßen darstellen:

$$(II, 11) \quad q = \frac{f(x \cdot J)}{x \cdot f(J)} = \frac{k k' J^2 x^2 \mathfrak{T}}{x k k' J^2 \mathfrak{T}} = x$$

Der genaue Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurve kann nach (II, 9) mit Hilfe von (II, 4-7) ebenfalls berechnet werden. Bei der Betrachtung des Effektes einer intermittierenden Bestrahlung ist zu berücksichtigen, daß nur die während der Impulszeiten vorhandenen Einzeltreffer einen Beitrag zum Effekt liefern (in Abbildung 4: dunkel), da nach

Beendigung der Bestrahlung - also für $t_p \leq t \leq T$ - keine Elektronen mehr für Zweifachtreffer zur Verfügung stehen. Der Berechnung der Frequenz-Effekt-Kurven für die Tastverhältnisse 1 : 2; 1 : 3 und 1 : 4 wurde eine Bestrahlung mit der mittleren Dosisleistung J und der entsprechenden Impulsdosisleistung $J_p = x \cdot J$ zu Grunde gelegt.

In Abbildung 4 sind die Frequenz-Effekt-Kurven für die drei betrachteten Tastverhältnisse dargestellt; auf der Abszisse wurde dabei der größeren Allgemeinheit wegen die auf die Treffzeit bezogene Impulsfrequenz $f = \frac{\mathcal{T}}{T}$ aufgetragen. Die Ordinate enthält die Konzentration irreversibler Umwandlungen, gebildet pro Zeiteinheit $N_D/\mathcal{T}$ in relativen Einheiten. Die Grenzwerte der Frequenz-Effekt-Kurven für den Effekt pro Zeiteinheit bei sehr hohen und sehr niedrigen Impulsfrequenzen ergeben sich zu:

$$(II, 12) \quad \frac{N_D}{\mathcal{T}} = k k' J^2 \mathcal{T} \quad \text{für} \quad \frac{\mathcal{T}}{T} \gg 1$$

$$(II, 13) \quad \frac{N_D}{\mathcal{T}} = k k' J^2 \mathcal{T} x \quad \text{für} \quad \frac{\mathcal{T}}{T} \ll 1$$

Bis zur Grenzfrequenz $(\mathcal{T}/T)_g = x-1/x$ läßt sich der Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurve relativ einfach gemäß (II, 4-7) und (II, 9) berechnen. Bei höheren Frequenzen müssen die Funktionen $N_E(t)$ nach (II, 4-7) stückweise aneinandergesetzt und integriert werden. Die diesem Modell zu Grunde gelegten sehr formalen Annahmen führen dann zu einem oszillierenden Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurve um den hochfrequenten Grenzwert. Mit steigender Frequenz werden die Schwan-
kungsamplituden dieser Kurve immer kleiner. Für das Tastverhältnis 1 : 4 ist in Abbildung 4 der Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurve auch für $\frac{\mathcal{T}}{T} > (\frac{\mathcal{T}}{T})_g$ dargestellt. Zur Veranschaulichung des Ganges der Rechnung wurde in der Abbildung 4 auch das zeitliche Verhalten der $N_E(t)$ bei ausgewählten Impulsfrequenzen ausführlich wiedergegeben (B, C, D, E, F).

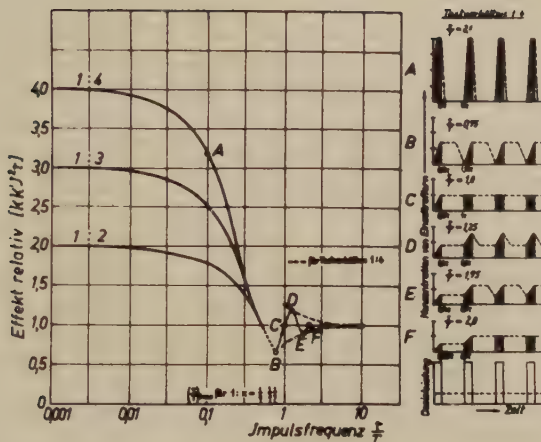


Abb. 4 Frequenz-Effekt-Kurven für ein Zweitreffers-Modell mit beschränkter Lebensdauer der Einzeltreffer (Tastverhältnis 1:4, 1:3, 1:2) sowie das zeitliche Verhalten der Einzeltreffer bei ausgewählten Impulsfrequenzen für das Tastverhältnis 1:4

Entsprechend der ganz willkürlichen Einführung der Zeitkonstanten im vorliegenden Modellsystem kommt der obigen Frequenz-Effekt-Kurve vorwiegend theoretische Bedeutung zu, sie läßt jedoch auch den grundsätzlichen Zusammenhang zwischen Zeitkonstante und Dispersionsfrequenz sowie Tastverhältnis und Dispersionshöhe recht gut erkennen. Ihr Verlauf zeigt zudem, zu welchen Schwierigkeiten die formale Einführung von Zeitkonstanten - ohne Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Wirkungsmechanismen - führen kann.

III. Herleitung und Diskussion der Frequenz-Effekt-Kurven für ein allgemeines reaktionskinetisches Modell

Wie im ersten Abschnitt dieses Kapitels ausführlich dargelegt wurde, sind durch die Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Ausbeutewerte die Dispersionshöhe sowie

die Grenzwerte der Frequenz-Effekt-Kurve bei sehr großen und sehr niedrigen Frequenzen für einen bestimmten Mechanismus eindeutig bestimmt. Hier soll nun der vollständige Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurve für das in Teil I, Kapitel B bereits behandelte reaktionskinetische Modell mit Hilfe eines elektrischen Netzwerkes gewonnen werden, das durch die gleiche Differentialgleichung beschrieben wird, wie das betrachtete chemische System (35).

Bei einer Kettenreaktion, deren Kettenträger R sowohl in monomolekularen als auch in bimolekularen Abschlußreaktionen gelöscht werden, gilt unter der Voraussetzung, daß der erste Reaktionsschritt die Geschwindigkeit bestimmt und $\frac{dE}{dt}$ proportional ist zu R für die Konzentration der Kettenträger und der stabilen Endprodukte das folgende System von Differentialgleichungen (vgl. I, Kapitel B):

$$(I, 35) \quad \frac{dR}{dt} = k_1 J - 2k_b R^2 - k_m S R$$

$$(I, 36) \quad \frac{dE}{dt} = k_2 R A$$

Im stationären Zustand ergibt sich daraus für die Reaktionsgeschwindigkeit $\left(\frac{dE}{dt}\right)_s$:

$$(I, 38) \quad \left(\frac{dE}{dt}\right)_s = k_2 A \frac{k_m S}{4 k_b} \left[\sqrt{1 + \frac{8 k_b k_1 J}{(k_m S)^2}} - 1 \right]$$

Bereits an dieser Stelle soll eine später noch oft zu benutzende Abkürzung Q eingeführt werden, die das Verhältnis der durch bimolekulare und monomolekulare Reaktionen verschwindenden Kettenträger angibt.

$$(II, 14) \quad Q = \frac{2 k_b R^2}{k_m S R} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{8 k_b k_1 J}{(k_m S)^2}} - 1 \right]$$

Unter Verwendung des Parameters Q kann die obige Gleichung (I, 38) für $\left(\frac{dE}{dt}\right)_s$ auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$(II, 15) \quad \left(\frac{dE}{dt}\right)_s = k_2 A \cdot \frac{k_m S}{4 k_b} Q$$

Bei einer Impulsbestrahlung mit der mittleren Dosisleistung J , dem Tastverhältnis $1 : x$ und der entsprechenden Impulsdosisleistung $J_p = x \cdot J$ ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr hoher Impulsfrequenz gemäß $\frac{d}{dt} E(J)$ und bei niedriger Frequenz gemäß

$\frac{1}{x} \frac{d}{dt} E(x \cdot J)$. (Der Faktor $1/x$ berücksichtigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{d}{dt} E(x \cdot J)$ nur während der Impulszeiten $t_p = T/x$ auftritt). Für die relative Dispersionshöhe q_1 - das Verhältnis der beiden Grenzwerte bei niedrigen und hohen Impulsfrequenzen - gilt somit die folgende Gleichung (II, 16) (siehe Abbildung 3, Zf < 1):

$$(II, 16) \quad q_1 = \frac{1}{x} \frac{\frac{d}{dt} E(x \cdot J)}{\frac{d}{dt} E(J)} = \frac{1}{x} \left[\frac{\sqrt{1 + \frac{8k_b k_1 J x}{(k_m S)^2} - 1}}{\sqrt{1 + \frac{8k_b k_1 J}{(k_m S)^2} - 1}} \right] < 1$$

Der bereits früher andeutungsweise erwähnte Fall (I, 41), daß bei einer strahlenchemischen Reaktion bimolekulare und monomolekulare Löschreaktionen um die primär gebildeten Kettenträger R konkurrieren (I, 35), der Effekt aber durch den Anteil der rekombinierenden Kettenträger bestimmt wird, soll auch hier wegen seiner Bedeutung als Analogon mit einem Zeitfaktor größer als 1 kurz gestreift werden. Für die Reaktionsgeschwindigkeit im Gleichgewichtszustand $\left(\frac{dX}{dt}\right)_s$ erhält man gemäß (I, 41):

$$(I, 41) \quad \left(\frac{dX}{dt}\right)_s = \frac{(k_m S)^2}{8 k_b} \left[\sqrt{1 + \frac{8 k_b k_1 J}{(k_m S)^2} - 1} \right]^2$$

und nach Einführung der obigen Abkürzung q (II, 14):

$$(II, 17) \quad \left(\frac{dX}{dt}\right)_s = \frac{(k_m S)^2}{2 k_b} \cdot q^2$$

Die relative Dispersionshöhe q_2 ergibt sich analog zu (II, 16) als (s. auch Abb. 3, Zf > 1):

$$(II, 18) \quad q_2 = \frac{1}{x} \left[\frac{\sqrt{1 + \frac{8k_b k_1 J x}{(k_m S)^2} - 1}}{\sqrt{1 + \frac{8k_b k_1 J}{(k_m S)^2} - 1}} \right]^2 = x \cdot q_1^2 > 1$$

Aus den Gleichungen (II, 16 und 18) für die Dispersionshöhen q_1 und q_2 ist ein bereits früher empirisch gewonnenes Ergebnis abzulesen.

Durch Differentiation von q_1 und q_2 nach x kann man nämlich zeigen, daß dq_1/dx kleiner ist als 0 und dq_2/dx größer ist als 0; d. h. die absolute Dispersionshöhe wird mit steigenden x größer. Längere Pausen und größere Impulsdosisleistungen J_p bedingen bei gleichbleibender mittlerer Dosisleistung J einen größeren Unterschied zwischen dem Grenzwert bei hoher und bei niedriger Impulsfrequenz.

Die theoretische Ermittlung des gesamten Verlaufs der Frequenz-Effekt-Kurven für das obige System (I, 35-36) ist mit erheblichem Rechenaufwand verbunden, da hierzu der zeitliche Verlauf des Effektes (bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit) unter einer Impulsbestrahlung für jede der verschiedenen Impulsfrequenzen dargestellt und daraus der mittlere Effekt (Reaktionsgeschwindigkeit) bei jeder Frequenz gesondert berechnet werden muß. Als erster diskutierte DICKINSON (39) dieses Problem für eine rein bimolekulare Kettenabschlußreaktion ($k_m S = 0$). In neuerer Zeit sind Arbeiten anderer Autoren bekannt geworden, in denen bei der Ableitung neben bimolekularen auch monomolekulare Kettenabschlußreaktionen Berücksichtigung fanden (45, 48). Zur Auswertung der im experimentellen Teil III dieser Arbeit zu beschreibenden Versuche wurden die Frequenz-Effekt-Kurven des Mechanismus' (I, 35-36) und (I, 35, 40) für bestimmte Werte der charakterisierenden Parameter mit Hilfe einer elektrischen Analogieschaltung gewonnen (35). Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß durch Veränderung der Schaltelemente des Netzwerkes die einzelnen Parameter leicht variiert werden können und somit deren Einfluß auf den Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurve ohne langwierige Berechnungen sofort zu übersehen ist. Durch Vergleich einer experimentellen Frequenz-Effekt-Kurve mit der entsprechenden Frequenz-Funktion aus der Analogie-Schaltung kann der absolute Wert der das untersuchte System kennzeichnenden Zeitkonstanten bestimmt werden.

Die Differentialgleichung (I, 35), deren Lösung in bezug auf ihre Frequenzabhängigkeit diskutiert werden soll, schreiben wir für eine impulsmodulierte Bestrahlung mit der mittleren Dosisleistung J in der folgenden Form:

$$(II, 19) \quad \frac{dR}{dt} = k_1 J f(t) - 2 k_b R^2 - k_m S R$$

Hierbei bedeutet J die mittlere Dosisleistung der Bestrahlung; $f(t)$ beschreibt die Art der Impulsmodulation. Bei dem Tastverhältnis $1 : x$, der Impulsdauer t_p und der Periodendauer $T = x \cdot t_p$ unterliegt $f(t)$ der folgenden Bedingung:

$$\begin{aligned} \text{(II, 20)} \quad f(t) &= x && \text{für } 0 < t < t_p \\ f(t) &= 0 && \text{für } t_p < t < x \cdot t_p = T \end{aligned}$$

Für die weitere Ableitung ist es zweckmäßig, die Gleichung (II, 19) zu normieren und das Verhalten der Größe $R/k_1 J$ zu betrachten:

$$\text{(II, 21)} \quad \frac{d(R/k_1 J)}{dt} = f(t) - 2 k_b k_1 J \left(\frac{R}{k_1 J} \right)^2 - k_m S \left(\frac{R}{k_1 J} \right)$$

Gleichung (II, 21) beschreibt für alle Impulsfrequenzen und Tastverhältnisse das zeitliche Verhalten der Größe $R(t)$ und damit auch nach (I, 36) das der Reaktionsgeschwindigkeit dE/dt . Nach Beendigung der Einschwingvorgänge geben die über eine Impulsperiode gemittelten Werte von $\frac{dE}{dt}$ als Funktion der Impulsfolgefrequenz den Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurven an. Aus Gleichung (II, 21) ist zu entnehmen, daß bei konstantem Tastverhältnis $1 : x$ die Frequenz-Effekt-Kurve nur von zwei Parametern bestimmt wird, nämlich von:

$$\text{nach (I, 28)} \quad 2 k_b k_1 J = 1/\mathcal{J}_b^2$$

$$\text{nach (I, 30) und von } k_m S = 1/\mathcal{J}_m$$

In diesen Größen erkennt man den quadratischen Kehrwert der Zeitkonstanten der bimolekularen Reaktion $\frac{1}{\mathcal{J}_b^2}$ (I, 28) bzw. den Kehrwert für die Zeitkonstante der monomolekularen Reaktion $\frac{1}{\mathcal{J}_m}$ (I, 30).

Der Quotient aus den beiden Zeitkonstanten entspricht in der Aussage dem in (II, 14) definierten Q-Wert - dem Quotienten aus bimolekularer und monomolekularer Reaktion - mit dem er nach der folgenden Beziehung zusammenhängt:

$$(II, 22) \quad \frac{\mathcal{F}_m}{\mathcal{F}_b} = \frac{\sqrt{2 k_b \cdot k_1 J}}{k_m S} = \frac{1}{2} \sqrt{(2 Q + 1)^2 - 1}$$

$\frac{\mathcal{F}_m}{\mathcal{F}_b}$ kann somit aus der Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktion unter kontinuierlicher Bestrahlung nach (II, 15) ermittelt werden. Zur Bestimmung der Zeitkonstanten $\mathcal{F}_m$ und $\mathcal{F}_b$ (I, 28, 30) selbst bedarf es hingegen weiterer Versuche, wie z. B. der Messung der Frequenz-Effekt-Kurve unter impulsmodulierter Bestrahlung. Die Lage des Dispersionsgebietes der Frequenz-Effekt-Kurve steht in direkter Beziehung zu $\mathcal{F}_m$ und $\mathcal{F}_b$.

Im Vergleich zur obigen Differentialgleichung (II, 21) für die Radikalkonzentration $\frac{R}{k_1 J}$ soll nun die Gleichung des in der folgenden Abbildung 5 dargestellten elektrischen Netzwerkes betrachtet werden. Am Eingang liege eine pulsierende Gleichspannung $U_o \cdot f(t)$ mit dem Mittelwert U_o ; $f(t)$ gehorche wiederum den Bedingungen (II, 20). Als Detektor diene eine Diode O A 81, mit der durch Zuschaltung von Parallel- und Reihenwiderständen ein Schaltelement mit rein quadratischer Kennlinie verwirklicht werden konnte (vgl. Abb. 5). Für den Detektorstrom i_D gilt in Abhängigkeit von der Spannung: $i_D = \mathcal{F} U_1^2$ mit $\mathcal{F} = 5,5 \text{ mA/V}^2$. Falls R_1 sehr groß ist gegen R_2 , erhält man für die Ausgangsspannung $U_1(t)$ an diesem Netzwerk die folgende Differentialgleichung:

$$(II, 23) \quad \frac{U_o f(t)}{R_1} = C \cdot \frac{dU_1}{dt} + \frac{U_1}{R_2} + \mathcal{F} U_1^2$$

$$(II, 24) \quad \frac{d\left(\frac{1}{U_o} C R_1\right)}{dt} = f(t) - \frac{1}{R_2 C} \left(\frac{U_1}{U_o} C R_1\right) - \mathcal{F} \frac{U_o}{C R_1} \left(\frac{U_1}{U_o} C R_1\right)^2$$

In den Gleichungen (II, 21) und (II, 24) entsprechen sich die folgenden Größen:

R	$k_1 J$	$k_m S (1/\mathcal{F}_m)$	$2 k_b k_1 J (1/\mathcal{F}_b^2)$	$\sqrt{2 k_b k_1 J / k_m S} (\mathcal{F}_m / \mathcal{F}_b)$
U_1	$U_o / C R_1$	$1/R_2 C$	$\mathcal{F} U_o / C^2 R_1$	$R_2 \sqrt{R_1 / \mathcal{F}} U_o$

(II, 25)

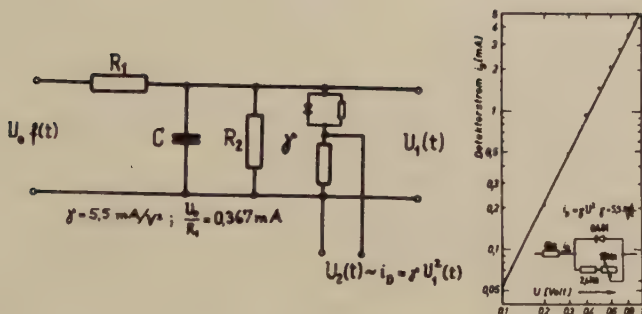


Abb. 5 Elektrisches Netzwerk für die Differentialgleichung

$$\frac{U_0 f(t)}{R_1} = C \cdot \frac{d U_1}{dt} + \frac{U_1}{R_2} + j U_1^2$$

Der dimensionslose Quotient $\frac{\sqrt{2 k_b k_1 J}}{k_m S}$ aus den Zeitkonstanten

der monomolekularen und der bimolekularen Löschreaktion wird im elektrischen Analogiefall durch den gleichfalls dimensionslosen Ausdruck $R_2 \sqrt{R_1 / j} U_0$ wiedergegeben. Diese Größe ist maßgebend für die Dispersionshöhe sowie den Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurve im Dispersionsgebiet (vgl. Gleichung (II, 16)). Da die Zeitkonstanten τ_m und τ_b durch den freien Parameter C (Kapazität in Schaltung der Abb. 5) bestimmt sind, können sie bei vorgegebenem

$R_2 \sqrt{R_1 / j} U_0$ noch beliebig variiert werden. Die Lage des Dispersionsgebietes in bezug auf die Impulszeit bzw. die Impulsfolgefrequenz wird durch eine der beiden Zeitkonstanten für die bimolekulare Reaktion $\tau_b = \frac{1}{\sqrt{2 k_b k_1 J}} = C \sqrt{\frac{R_1}{j U_0}}$ oder die monomolekulare Reaktion $\tau_m = 1/k_m S = C R_2$ festgelegt.

Nach der Analogie (II, 25) ist die Meßgröße $U_1(t)$ (vgl. die Schaltung in Abb. 5) bei der Eingangsspannung $U_o f(t)$ proportional der Kettenträger-Konzentration $R(t)$ unter einer Impulsbestrahlung mit der Dosisleistung $J \cdot f(t)$. Bei Veränderung der Frequenz der Eingangsspannung gibt die mittlere Spannung $\frac{1}{T} \int U_1(t) dt$ somit die Frequenzabhängigkeit von $\overline{R(t)}$ und in Verbindung mit (I, 36) auch die Frequenzabhängigkeit der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit $\overline{dE/dt}$ wieder. In der Spannung $\overline{U_2(t)}$ liefert das betrachtete Netzwerk gleichzeitig eine Größe, die proportional ist zu $\overline{U_1(t)^2}$ bzw. $\overline{R(t)^2}$, die also ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit $\overline{dX/dt}$ (I, 41) in Abhängigkeit von der Impulsfrequenz darstellt. Im Verlauf der vorliegenden Experimente wurde sowohl die Frequenzabhängigkeit von $\overline{dE/dt}$ als auch die von $\overline{dX/dt}$ für verschiedene Tastverhältnisse untersucht (siehe Abb. 6). Als Quelle für die Eingangsspannung $U_o f(t)$ diente dabei ein Philips-Impulsgenerator (GM 2314), mit dem Tastverhältnis und Impulsfolgefrequenz in weiten Grenzen variiert werden konnten.

Bei der systematischen Diskussion der aus den Gleichungen (II, 21 bzw. 24) abzuleitenden Frequenz-Effekt-Kurven sind die folgenden Parameter zu berücksichtigen:

1. der Quotient $\frac{\tau_m}{\tau_b}$ bzw. die Hilfsgröße Q (vgl. (II, 22)),
2. die Zeitkonstante τ_m bzw. τ_b , durch die bei vorgegebenen Werten von $\frac{\tau_m}{\tau_b}$ die Dispersionsfrequenz festgelegt wird.

R_1 und die mittlere Eingangsspannung U_o blieben bei allen Messungen konstant. Da γ eine charakteristische feste Konstante des Detektors ist, wurde als Widerstand R_2 in der Schaltung eine Widerstandsdekade benutzt, mit der nach (II, 25) das Verhältnis $\frac{\tau_m}{\tau_b}$ variiert werden konnte. Der Wert von U_o/R_1 betrug bei den Messungen 0,367 mA, γ ergab sich zu 5,5 mA/V². Für den Quotienten $\frac{\tau_m}{\tau_b}$ erhält man daraus:

$$(II, 26) \quad \frac{\tau_m}{\tau_b} = \frac{R_2}{700}$$

Als Beispiel ist in Abb. 6 der Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurven von $\frac{dE}{dt}$ und $\frac{dX}{dt}$ bei dem Tastverhältnis 1 : 3 für diskrete Werte von $\frac{f_m}{f_b}$ (bzw. Q) zwischen $\frac{f_m}{f_b} = 0,2$ ($Q = 0,04$) und $\frac{f_m}{f_b} \rightarrow \infty$ ($Q \rightarrow \infty$) dargestellt. Der Sonderfall $\frac{f_m}{f_b} \rightarrow \infty$ gibt dabei die Reaktionsweise eines Systems mit rein bimolekularer Löschreaktion (vgl. (I, 19-27)) wieder. Die in Abhängigkeit von der Frequenz gemessenen Spannungen $\overline{U}_1 \sim \frac{dE}{dt}$ bzw. $\overline{U}_2 \sim U_1^2 \sim \frac{dX}{dt}$ sind in dieser Abbildung auf den Grenzwert der Frequenz-Effektkurve bei sehr niedriger Impulsfrequenz bezogen. Die Ordinate enthält somit die mittlere "Reaktionsgeschwindigkeit" (bzw. den mittleren "Effekt") in relativen Einheiten.

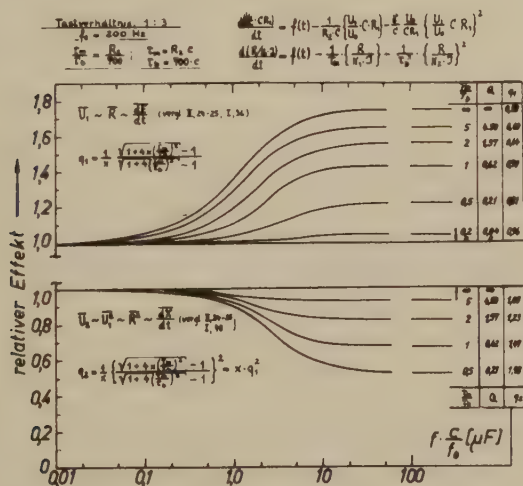


Abb. 6 Theoretischer Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurven für das Tastverhältnis 1 : 3 und verschiedene Werte der Parameter $\frac{f_m}{f_b}$ bzw. Q

Bei der Ableitung der Frequenz-Effekt-Kurven wurden für jeden Quotienten $\frac{f_m}{f_b}$ die Grenzwerte von $\overline{U}_1$ und $\overline{U}_2$ bei hoher Impulsfrequenz gesondert bei Anlegen einer Gleichspannung U_0 gemessen. In Verbindung mit den Grenzwerten bei niedriger Impulsfrequenz

können daraus die Dispersionshöhen q_1 und q_2 ermittelt werden. Der Vergleich dieser Größen mit den nach (II, 16a) bzw. (II, 18a) berechneten Werten von q_1 bzw. q_2 liefert eine Kontrollmöglichkeit für die Genauigkeit der Messungen an der Analogieschaltung.

$$(II, 16a) \quad q_1 = \frac{1}{X} \frac{\sqrt{1 + 4X \left(\frac{\mathcal{T}_m}{\mathcal{T}_b} \right)^2 - 1}}{\sqrt{1 + 4 \left(\frac{\mathcal{T}_m}{\mathcal{T}_b} \right)^2 - 1}}$$

$$(II, 18a) \quad q_2 = \frac{1}{X} \left[\frac{\sqrt{1 + 4X \left(\frac{\mathcal{T}_m}{\mathcal{T}_b} \right)^2 - 1}}{\sqrt{1 + 4 \left(\frac{\mathcal{T}_m}{\mathcal{T}_b} \right)^2 - 1}} \right]^2$$

Die Abweichung der gemessenen Dispersionshöhen von den theoretischen Werten nach (II, 16a) und (II, 18a) betrug in der Regel nur einige Prozent. Die nach (II, 16a) und (II, 18a) berechneten Werte der Dispersionshöhen q_1 und q_2 sind in Abbildung 6 tabelliert.

Die Änderung der Impulsfolgefrequenz bei der Messung der Frequenz-Effekt-Kurve an der Analogieschaltung kann ersetzt werden durch eine Änderung der Kapazität C. Bei konstantem $\mathcal{T}_m$ und $\mathcal{T}_b$ bedeutet nämlich eine C-Änderung - wie sich an Hand der Differentialgleichung (II, 24) leicht zeigen läßt - eine Transformation des Zeitmaßstabes. Zur näheren Erläuterung betrachten wir die Differentialgleichung (II, 24):

$$(II, 24) \quad \frac{d \left(\frac{1}{U_o} C R_1 \right)}{dt} = f(t) - \frac{1}{C R_2} \left(\frac{U_1}{U_o} C R_1 \right) - \frac{1}{C} \frac{U_o}{C R_1} \left(\frac{U_1}{U_o} C R_1 \right)^2$$

Ersetzt man die Kapazität C durch $C' = \beta \cdot C$, so geht (II, 24) bei konstant gehaltenen Zeitkonstanten $\mathcal{T}_m = C R_2$ und $\mathcal{T}_b^2 = C^2 \frac{R_1}{U_o}$ in die folgende Gleichung (II, 27) über:

$$(II, 27) \quad \frac{d \left(\frac{1}{U_o} C R_1 \right)}{dt/\beta} = f(t) - \frac{1}{C R_2} \left(\frac{U_1}{U_o} C R_1 \right) - \frac{1}{C} \frac{U_o}{C R_1} \left(\frac{U_1}{U_o} C R_1 \right)^2$$

Mit $t/\beta = t'$ erhalten wir daraus eine zu Gleichung (II, 24) ähnliche Beziehung (II, 28), in der allerdings $f(t)$ - die Funktion zur Beschreibung der Impulsmodulation - von der transformierten Variablen $\beta \cdot t'$ abhängt. Da man die Variable t' wieder durch t

ersetzen kann, bewirkt die Transformation $t \rightarrow B \cdot t'$ nur eine Veränderung des Zeitmaßstabes in der Funktion $f(t)$. Diese Transformation hat denselben Effekt wie eine Änderung der Impulsfolgefrequenz von f auf $B \cdot f$ bei gleichbleibender Kapazität C .

$$(II, 28) \quad \frac{d\left(\frac{U_1}{U_0} C R_1\right)}{dt'} = f(Bt) = \frac{1}{CR_2} \left(\frac{U_1}{U_0} C R_1\right) - \frac{1}{C} \frac{U_0}{CR_1} \left(\frac{U_1}{U_0} C R_1\right)^2$$

Da die Ausgangsspannung eines Impulsgenerators im allgemeinen nicht unabhängig ist von der Impulsfolgefrequenz, bietet es methodisch Vorteile, wenn man bei der Ermittlung der Frequenz-Effekt-Kurve nicht die Frequenz f , sondern damit gleichbedeutend die Kapazität C verändert. Aus diesem Grunde fand bei allen Versuchen eine Meßspannung mit einer konstanten Impulsfolgefrequenz von 200 Hz Verwendung. Die Kapazität C wurde zwischen $0,001/\mu F$ und $20/\mu F$ variiert.

Eine Änderung der Kapazität C in der Schaltung von Abbildung 5 ist somit nach (II, 28) als eine Transformation des Zeitmaßstabes aufzufassen und man kann deshalb durch eine C -Änderung bei konstantem $\mathcal{T}_m$ und $\mathcal{T}_b$ denselben Effekt hervorrufen wie durch eine Frequenzänderung; andererseits läßt sich eine C -Änderung aber auch nach (II, 25) als Änderung der Zeitkonstanten $\mathcal{T}_m$ und $\mathcal{T}_b$ deuten. Liegt daher erst einmal eine Frequenz-Effekt-Kurve für ein System mit einem bestimmten $\mathcal{T}_m$ und $\mathcal{T}_b$ vor, so kann man daraus durch Transformation des Zeitmaßstabes die Frequenz-Effekt-Kurven für Systeme mit beliebiger Größe der Zeitkonstanten ableiten. Den Frequenz-Effekt-Kurven in Abbildung 6 wurde daher ein relativer Zeitmaßstab zu Grunde gelegt und die Frequenz auf die Zeitkonstanten $\mathcal{T}_m$ und $\mathcal{T}_b$ bezogen. Auf der Abszisse ist die Größe $C \cdot f/f_0$ aufgetragen, wobei f_0 die konstante Impulsfolgefrequenz bei der Messung der Frequenz-Effekt-Kurven an der Analogieschaltung darstellt (200 Hz). Wird eine der beiden Größen Frequenzmaßstab oder Zeitkonstante vorgegeben, so ist damit gleichzeitig die andere Größe bestimmt und kann nach den abgeleiteten Formeln berechnet werden.

Es ergeben sich danach die in Abbildung 6 wiedergegebenen Frequenz-

Effekt-Kurven die folgenden Anwendungsmöglichkeiten bei der Interpretation von Versuchsergebnissen mit impulsmodulierter Strahlung:

1. Falls eine der Zeitkonstanten τ_m oder τ_b sowie der Quotient τ_m/τ_b bekannt sind, kann nach Abbildung 6 der Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurven angegeben werden. Durch $\tau_b = C\sqrt{R_1/\delta U_0}$ bzw. $\tau_m = R_2 C$ ist die "Eichgröße" C für die Frequenzskala festgelegt, mit der die Abszisse der Kurven in Abbildung 6 zu eichen ist.
2. In den meisten Fällen wird hingegen eine experimentelle Frequenz-Effekt-Kurve vorliegen, aus der die Zeitkonstanten bestimmt werden sollen. Aus den beiden Grenzwerten der Frequenz-Effekt-Kurve bei hoher und niedriger Impulsfrequenz läßt sich unter Benutzung des Tastverhältnisses 1 : x der Quotient aus den beiden Zeitkonstanten τ_m/τ_b berechnen. Der Vergleich der experimentellen Kurve mit der ihr entsprechenden theoretischen Kurve (für das Tastverhältnis 1 : 3 in Abbildung 6) liefert dann die Frequenzskala für die theoretische Kurve und damit die Eichgröße C. Nach (II, 25) sind daraus die Zeitkonstanten τ_m und τ_b zu berechnen.

2. Darstellung und Analyse der nichtstationären Vorgänge unter Impulsbestrahlung

I. Methode der Untersuchung

Jedem vorgegebenen zeitlichen Verlauf der Dosisleistung ist ein bestimmter Verlauf der Konzentration primär durch die Strahlung gebildeter Produkte R zugeordnet, der sich im Falle von reaktionskinetisch zu beschreibenden Strahlenwirkungen als Lösung einer Differentialgleichung der folgenden Form ergibt:

(R_1 bzw. R Konzentration primärer Reaktionsprodukte, c_1 Konzentration von Reaktionspartnern, k_1 Reaktionskonstanten):

$$(II, 29) \quad \frac{dR}{dt} = k_1 J(t) - g(k_1, R, R_1, c_1, t)$$

Die Funktion beschreibt hierbei die Abnahme der Primärprodukte R sowohl infolge von Löschreaktionen (mono- oder bimolekular) als auch infolge von Weiterreaktionen, die zu einem nachweisbaren, meist irreversiblen Effekt führen. Falls $g \neq 0$, ist nach Gleichung (II, 29) der zeitliche Verlauf der Konzentration R nicht irreversibel.

Bei der Aufklärung der sich an die Energieabsorption anschließenden Primärprozesse kommt der Untersuchung dieser Differentialgleichung ein wesentliches Interesse zu. Unter der Voraussetzung, daß die primären Reaktionsprodukte R (Radikale) durch irgendeine physikalische Methode nachweisbar sind und zwar auch während sowie unmittelbar nach der Bestrahlung, kann die Gleichung (II, 29) mit Hilfe einer Messung von R als Funktion der Zeit ermittelt werden. Wird $J(t)$ durch eine Sprungfunktion dargestellt, so folgt $R(t)$ nicht unmittelbar und trägheitslos der Dosisleistung. Die Konzentration der Primärumschlungen stellt sich vielmehr mit einer gewissen Verzögerung nach einer Funktion auf den Endzustand ein, die wir entsprechend der analogen Bezeichnungsweise in der Regeltechnik als "Übergangsfunktion" bezeichnen wollen. Es ist zweckmäßig bei experimentellen Untersuchungen der Dosisleistung $J(t)$ die Form von Rechteckimpulsen zu geben, da die mathematische Ableitung der "Übergangsfunktionen" sich dann besonders einfach durchführen läßt. Die Anlauf- und Abklingfunktionen ergeben sich aus (II, 29) mit $J(t) = J = \text{const.}$ während der Impulse (Anlauffunktion) und $J(t) = 0$ während der Pausen (Abklingfunktion). Die Halbwertszeiten der Übergangsfunktionen sind dabei Terme von Konstanten der Gleichung (II, 29).

Die Interpretation der im Anschluß an die Energieabsorption nach (II, 29) ablaufenden Primärprozesse auf Grund einer Messung der Anlauf- und Abklingvorgänge setzt jedoch voraus, daß die durch Bestrahlung gebildeten Primärprodukte dem experimentellen Nachweis zugänglich sind. Ein einfaches Beispiel dafür bilden die Vorgänge in einer impulsbestrahlten Ionisationskammer. Verfolgt man hier den zeitlichen Verlauf der Ionenbildung über eine Strommessung, so findet man zunächst bei Beginn des Impulses einen Anstieg gemäß der Anlauffunktion, der bei nicht zu hoher Impulsfrequenz bis zum stationären Zustand führen kann. Hier ist die Anzahl der pro Zeiteinheit

neu gebildeten Ionen gleich der Zahl der in demselben Zeitraum infolge Rekombination verschwindenden Ionen. Im Anschluß an den Strahlenimpuls werden die restlichen Ionen durch Rekombinationen gelöscht, und der Strom geht gemäß der Abklingfunktion auf den Wert 0 zurück. Ähnliche Verhältnisse findet man bei der Photo- und Röntgenleitfähigkeit von Halbleitern. FASSBENDER und SERAPHIN (14) haben an derartigen Systemen die Anlauf- und Abklingfunktionen unter Bestrahlung mit Lichtimpulsen gemessen und auf dieser Grundlage die ablaufenden Reaktionen theoretisch diskutiert. Bei Untersuchungen zur Kinetik der strahlenchemischen Primärprozesse in reinem Wasser analysierte in jüngster Zeit SCHMIDT (47) die Übergangsfunktionen für die Leitfähigkeitserhöhung bei der Röntgen-Impulsbestrahlung reinen Wassers.

Den bisherigen Versuchen ist gemeinsam, daß sie sich immer auf die Messung eines der Konzentration primärer, reversibel gebildeter Zwischenprodukte R direkt proportionalen Effektes beziehen. Bei den meisten strahlenchemischen Reaktionen ist der nachweisbare Effekt jedoch irreversibel und ergibt sich als Folge von Weiterreaktionen der Primärprodukte. Je nach dem Zusammenhang zwischen der als Effekt gemessenen Konzentration irreversibel umgewandelter Moleküle und der Konzentration der Primärumschlungen R treten aber auch hier bei einer Änderung der Dosisleistung J Übergangsfunktionen auf, aus denen in speziellen Fällen Schlüsse auf die Primärprozesse gezogen werden können.

Im folgenden soll ein einfaches Beispiel hierfür betrachtet werden. Es ist dadurch charakterisiert, daß die Bildungsgeschwindigkeit der als Effekt nachgewiesenen Umschlungen dE/dt direkt proportional zur Konzentration primärer Zwischenprodukte R verläuft (vgl. (1, 34, 36)). Ein Gleichgewichtszustand bezüglich R bedeutet dann eine konstante Bildungsgeschwindigkeit für E. Wegen der Proportionalität zwischen dE/dt und R kann man die Übergangsfunktionen für die primär durch Strahlung gebildeten Produkte R gewinnen, indem man die erste Ableitung des Effektes nach der Zeit unter einer Impulsbestrahlung verfolgt. Der Zusammenhang zwischen dem meßbaren irreversiblen Effekt E und der Reaktionsgeschwindigkeit dE/dt (Konzentration R) unter Impulsbestrahlung ist in Abbildung 7 für verschiedene Verhältnisse von Zeitkonstanten zu Impulsfrequenz dargestellt. Die Kurven für E wurden durch graphische Integration der Geschwindigkeitskurven gewonnen.

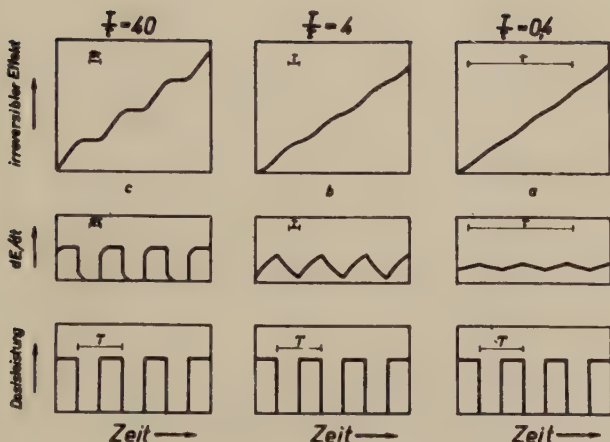


Abb. 7 Zeitlicher Verlauf der Konzentration reversibler Umwandlungen ($R \sim dE/dt$) unter Impulsbestrahlung für verschiedene Verhältnisse von T/τ sowie die sich daraus ergebenden Dosis-Effekt-Kurven für einen irreversiblen Effekt. ($E \sim \int R dt$).

In den - unter kontinuierlicher Bestrahlung linearen - Dosis-Effekt-Kurven äußern sich die Zeitkonstanten nur durch geringe Verformungen an den Kanten der treppenförmig ansteigenden Funktionen. In den Kurven für dE/dt treten hingegen ausgeprägte Anlauf- und Abklingvorgänge auf, auf Grund von denen die Übergangsfunktionen ihrem zeitlichen Verlaufe nach analysiert und die Werte der Zeitkonstanten ermittelt werden können.

Während es zur Bestimmung der Zeitkonstanten einer Reaktion aus der Frequenz-Effekt-Kurve einer größeren Anzahl von Messungen mit jeweils längerer Bestrahlungszeit bedarf, (Dosis-Effekt-Kurven bei verschiedenen Impulsfrequenzen) ergibt sich diese Aussage bei der Verfolgung der nichtstationären Vorgänge schon auf Grund einer einzigen Kurve des zeitlichen Verlaufs der Reaktionsgeschwindigkeit unter Impulsbestrahlung. Da die Anlauf- und Abklingfunktionen Lösungen der Differentialgleichungen für die Konzentration primär gebildeter Reaktionsprodukte darstellen, kann man aus deren Analyse darüber hinaus noch die Geschwindigkeitsgleichungen für die Primärprozesse nach (II, 29) ermitteln.

II. Beispiel für den Verlauf der Übergangsfunktionen

Die vorhergehenden Überlegungen über die Aussagemöglichkeiten der Übergangsfunktionen für die Primärprozesse bei irreversiblen Strahlenwirkungen betreffen vor allem die reaktionskinetisch zu beschreibenden Strahlenreaktionen. Da die treffertheoretische Betrachtungsweise sich - wie eingangs bereits erwähnt - auf die Diskussion der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen einzelnen Zuständen beschränkt, aber keine Aussage macht über die zeitlichen Reaktionsabläufe, werden die nichtstationären Vorgänge durch die Formeln dieser Theorie nicht erfaßt.

Im folgenden soll die Ableitung sowie der Verlauf der Übergangsfunktionen für ein konkretes Beispiel kurz betrachtet werden. Dabei wollen wir uns auf das durch die Gleichungen (I, 19-24) beschriebene sehr einfache System beschränken. Später wird in Verbindung mit der Interpretation der im Kapitel III zu beschreibenden Impulsexperimente noch näher auf die Anlauf- und Abklingvorgänge bei einem komplizierteren Mechanismus einzugehen sein.

Dem System (I, 19-24) liegt die Annahme zu Grunde, daß die Primärprodukte R eine Kettenreaktion einleiten, in deren Verlauf das als Effekt gemessene Reaktionsprodukt E gebildet wird. Die Kettenträger R unterliegen einer bimolekularen Kettenabschlußreaktion. Aus (I, 25) und (I, 27) resultieren die folgenden Differentialgleichungen (II, 30) und (II, 31) für den zeitlichen Verlauf der Bildungsgeschwindigkeit irreversibler Umwandlungen dE/dt unter Impulsbestrahlung (Dosisleistung : $J \cdot f(t)$) zu Beginn der Strahlenimpulse ($f(t) = 1$) und der Pausen ($f(t) = 0$):

$$(II, 30) \quad \frac{d^2 E}{dt^2} = k_2 A k_1 J - \frac{2 k_b}{k_2 A} \left(\frac{dE}{dt} \right)^2$$

$$(II, 31) \quad \frac{d^2 E}{dt^2} = - \frac{2 k_b}{k_2 A} \left(\frac{dE}{dt} \right)^2$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichungen geben den zeitlichen Verlauf der Anlauf- und Abklingfunktionen wieder.

Mit $\left(\frac{dE}{dt}\right) = 0$ bei $t = 0$ (Impulsbeginn) erhält man für die Anlauffunktion:

$$(II, 32) \quad \frac{dE}{dt} = \frac{k_2 A}{\sqrt{2 k_b}} \sqrt{k_1 J} \tanh \sqrt{2 k_b k_1 J} t$$

und mit (I, 27) unter Einführung des stationären Wertes $\left(\frac{dE}{dt}\right)_s$:

$$(II, 33) \quad \frac{dE}{dt} = \left(\frac{dE}{dt}\right)_s \tanh \sqrt{2 k_b k_1 J} t$$

Analog ergibt sich für die Abklingfunktion aus (II, 31) mit $\frac{dE}{dt} = \left(\frac{dE}{dt}\right)_s$ bei $t = 0$ (Pausenbeginn):

$$(II, 34) \quad \frac{dE}{dt} = \left(\frac{dE}{dt}\right)_s \frac{1}{1 + \sqrt{2 k_b k_1 J} t}$$

Für den allgemeineren Fall, daß die Reaktionsgeschwindigkeit während der Strahlenimpulse nicht den Wert $\left(\frac{dE}{dt}\right)_s$ und während der Pausen nicht den Wert 0 erreicht, lauten die Gleichungen ähnlich. Zusätzlich gehen dann noch die Werte von dE/dt zu Beginn der Impulse und Pausen in die Formeln ein.

In dem Ausdruck $\sqrt{2 k_b k_1 J}$ erkennt man den Kehrwert der in (I, 29) abgeleiteten Zeitkonstanten τ_b des vorliegenden Reaktionsmechanismus' wieder. Der Vergleich experimentell gefundener Kurven für dE/dt mit (II, 33) und (II, 34) bzw. entsprechenden anderen Funktionen liefert eine Kontrollmöglichkeit für die Gültigkeit eines postulierten Reaktionsmechanismus' (z. B. (I, 19-24)). Die Zeitkonstanten ergeben sich dann sowohl aus der Analyse der Anlauf- als auch der Abklingkurven. Die praktische Darstellung der Übergangsfunktionen, die meist experimentell nicht einfach durchführbar ist, wird für ein Beispiel in einem späteren Kapitel ausführlich diskutiert.

III. Teil

Experimentelle Untersuchungen mittels ultra-

fraktionierter Strahlung an wässrigen Lösungen von Chloralhydrat

Kapitel A

Problemstellung und Folgerungen aus den früheren Untersuchungen anderer Autoren

Die bisherigen Überlegungen ergaben in bezug auf die Aussagemöglichkeiten von Ultrafraktionierungsversuchen für das im vorhergehenden Teil (II, Kapitel B) diskutierte Modell aus der Reaktionskinetik das folgende Bild:

Das Verhältnis der Zeitkonstanten τ_m und τ_b , die sich als Funktionen der Reaktionsgrößen und der Dosisleistung darstellen lassen, kann aus Versuchen unter kontinuierlicher Bestrahlung allein gewonnen werden (II, 22). Zur Bestimmung der einzelnen Zeitkonstanten τ_m und τ_b und der mit ihnen zusammenhängenden Reaktionsgrößen sind hingegen Impulsversuche nötig, deren Anwendung auf zwei methodisch voneinander verschiedene Arten erfolgen kann:

1. Die Messung der Frequenz-Effekt-Kurve und deren Vergleich mit der entsprechenden theoretischen Kurve, die hier aus elektrischen Analogie-Experimenten gewonnen wurde, liefert unter Berücksichtigung des Quotienten τ_m/τ_b bzw. des Q-Wertes (Verhältnis aus bimolekularer zu monomolekularer Reaktion) die Zeitkonstanten τ_m und τ_b . Den Q-Wert erhält man entweder aus der Interpretation der Messungen unter kontinuierlicher Bestrahlung oder aus den beiden Grenzwerten der Frequenz-Effekt-Kurve bei sehr hohen und sehr niedrigen Frequenzen (II, 14, 16).
2. Der Verlauf des Anstiegs und des Abfalls der Reaktionsgeschwindigkeit bei Beginn und Ende der Strahlenimpulse stellt eine Lösung der Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit

keit dE/dt dar. Die Übergangsfunktionen sind somit charakteristisch für eine bestimmte Form der Geschwindigkeitsgleichungen. Aus den Halbwertszeiten der Anlauf- und Abklingreaktionen lassen sich auf Grund der Geschwindigkeitsgleichungen $\mathcal{J}_m$ und $\mathcal{J}_b$ bzw. die durch sie bestimmten Reaktionsgrößen ermitteln.

Bei dem Untersuchungsverfahren (2), dessen Anwendbarkeit sich auf kontinuierlich zu verfolgende Reaktionen beschränkt, ist es vorteilhaft, wenn die Meßgröße für die Reaktionsgeschwindigkeit in Form eines elektrischen Signals zur Verfügung steht. Zum Nachweis sind meist noch Operationen wie Verstärkung und Differentiation nötig, die nur auf elektrischem Wege mit elektronischen Hilfsmitteln durchgeführt werden können. Die optimale Impulsfrequenz für die Analyse der Übergangsfunktionen wird durch die Zeitkonstanten des betrachteten Systems vorgeschrieben (Dispersionsgebiet bei dem Verfahren (1)). Da für den nachzuweisenden Effekt die Impulsdosis: $J_p \cdot t_p$ (t_p Impulszeit) maßgebend ist, dürfen bei beschränkter Impulsdosisleistung J_p diese Zeitkonstanten nicht zu klein sein, damit sich das Signal noch eindeutig von den durch die hohe Verstärkung bedingten Störungen (Rauschen) abhebt und eine Analyse des Kurvenverlaufs erfolgen kann. Die Darstellung der Übergangsfunktionen bedeutet z. B. bei Halbwertszeiten von ca. 100 msec und Dosisleistungen von größenordnungsmäßig 1000 r/min den Nachweis des zeitlichen Verlaufes eines durch ca. 2 r hervorgerufenen Effektes. Wenn man außerdem noch berücksichtigt, daß die Nachweisempfindlichkeit durch die bei einem irreversiblen Effekt nötige elektrische Differentiation stark vermindert wird, (s. Abb. 7), so ist die Forderung nach nicht zu kleinen Zeitkonstanten und hoher Ausbeute für ein nach der Methode (2) zu betrachtendes Modellsystem verständlich.

Als Modell für das Studium der Aussagemöglichkeiten von Ultrafraktionierungsversuchen wurde die Reaktionsweise von Chloralhydratlösungen in Wasser ($CCl_3CH(OH)_2$) untersucht. Auf Grund der Angaben in der Literatur (2, 5, 6, 8) war von diesem System eine weitgehende Erfüllung der oben angeführten Forderungen zu erwarten. Nach Untersuchungen von ANDREWS und SHORE (2), die diese Verbindung

im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit für Dosierungszwecke studierten, besteht das wesentliche Reaktionsprodukt bei der Bestrahlung von wässrigen Chloralhydratlösungen aus HCl. Durch gleichzeitige Messung von Leitfähigkeit, Cl^- - Ionen- und H^+ - Ionen-Konzentration sowie Titration der gesamten gebildeten Säure wiesen sie nach, daß neben der Salzsäure nur geringe Mengen einer schwächer dissoziierten Säure entstehen. Die aus der Leitfähigkeitserhöhung berechnete HCl-Konzentration steht nach (2) in guter Übereinstimmung zu den aus Cl^- Ionen und H^+ - Ionen-Konzentration berechneten Werten. Die Titrationsversuche ergaben hingegen einen um den Faktor 1,30 höheren Gesamtsäuregehalt. Die Übereinstimmung der aus Leitfähigkeitszunahme und Cl^- - Ionen-Konzentration berechneten Werte für die HCl-Konzentration berechtigt jedoch zu dem Schluß, daß das wesentliche Bestrahlungsprodukt die durch die Leitfähigkeitsmessung erfaßte Salzsäure ist. Für eine 1-molare Chloralhydratlösung geben ANDREWS und SHORE (2) eine Ionenausbeute von 79 Molekülen HCl pro 33 eV absorbierter Energie an; dies entspricht einem G-Wert von ungefähr 237 Molekülen gebildeter Salzsäure pro 100 eV. Schon aus dieser hohen Ausbeute muß man schließen, daß es sich bei der HCl-Bildung in wässriger Chloralhydratlösung um eine Kettenreaktion handelt. In dem untersuchten Dosisleistungsbereich zwischen 150 r/min. und 1500 r/min. wurde nach den Angaben von ANDREWS und SHORE keine Abhängigkeit der Ausbeute von der Dosisleistung festgestellt.

Später benutzten HUMMEL, FREEMAN, VAN CLEAVE und SPINKS (5, 6, 8) das gleiche System zur Dosierung von Co^{60} -Gammastrahlen und 23 MeV-Betatron-Röntgenstrahlen, wobei sie als Strahleneffekt die unter der Bestrahlung entstandene Säure durch Titration bestimmten. In einem Dosisleistungsbereich zwischen 17 r/min. und 400 r/min. wurde bei Bestrahlung mit Co-Gammastrahlen und 23 MeV-Röntgenstrahlen ein Gang der Ausbeute Y mit der Dosisleistung J gemäß der Formel:

$$(III, 1) \quad Y = a + b/\sqrt{J} \quad (a, b \text{ Konstanten})$$

gefunden.

Der von ANDREWS und SHORE (2) für eine Dosisleistung von 150 r/min.

angegebene Ausbeutewert stimmt gut mit dem Wert nach der obigen Formel (III, 1) überein, wenn man den Faktor 1,30 berücksichtigt, um den sich nach (2) die Säure-Ausbeute von der HCl-Ausbeute unterscheidet. Unterhalb einer Dosisleistung von 17 r/min. folgt die Ausbeute nach (5) aber nicht mehr dem obigen einfachen Zusammenhang (III, 1), und die Autoren geben in diesem Bereich einen Gang mit $\log J$ an. Auf Grund der hohen Ausbeute sowie deren Dosisleistungsabhängigkeit schließen FREEMAN, VAN CLEAVE und SPINKS auf eine Kettenreaktion, bei der eine bimolekulare Abschlußreaktion für die Löschung der Kettenträger verantwortlich ist.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäure läßt sich nach den Ergebnissen in (5) im Bereich zwischen 17 - 400 r/min. durch die folgende Formel als Funktion der Dosisleistung darstellen:

$$(III, 2) \quad \left(\frac{dE}{dt}\right)_S = aJ + b\sqrt{J}$$

Nach NOYES (A, 39) ist eine derartige Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten, wenn bei einer zweigliedrigen Kettenreaktion (Kettenträger R_1 und R_2) die Kettenträger R_2 gemäß einer bimolekularen Reaktion gelöscht werden. Diese Interpretation des Reaktionsverlaufs nach (5) ist aber insofern nicht überzeugend als Gleichung (III, 2) nur in einem verhältnismäßig kleinen Bereich der Dosisleistungen gilt und diese Gleichung insbesondere nicht den Reaktionsverlauf bei Dosisleistungen unterhalb von 17 r/min. beschreibt. Aus Experimenten mit intermittierender Strahlung (Frequenz-Effekt-Kurve) schätzen FREEMAN und Mitarbeiter eine Lebensdauer der bei der Reaktion beteiligten Kettenträger von ungefähr 100 msec ab.

Auf Grund von eigenen Versuchen mit kontinuierlicher Röntgenbestrahlung mußte also zunächst die oben angeführte Interpretation für den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Dosisleistung so weiterentwickelt werden, daß sie die Vorgänge auch bei kleinen Dosisleistungen beschreibt. Dazu wurde die Theorie unter Zugrundelegung der bei Kettenreaktionen vorliegenden Verhältnisse neu formuliert und ihre Gültigkeit in einem großen Dosisleistungsbereich für Temperaturen zwischen 12°C und 50°C sowie Konzentrationen von 150 gr - 0,17 gr $CCl_3CH(OH)_2$ pro Ltr. Lösung (ca. 1 molar bis 10^{-3} molar) experimentell überprüft. Anlauf- und

Abklingkurven für die Reaktionsgeschwindigkeit ergaben die Lebensdauer der Kettenträger sowie unter Anwendung der theoretischen Ergebnisse aus den kontinuierlichen Bestrahlungversuchen die einzelnen Reaktionsgrößen des zur Interpretation benutzten Modellsystems.

Mit den somit gewonnenen quantitativen Aussagen konnte unter Zuhilfenahme der im vorhergehenden Teil der Arbeit beschriebenen elektrischen Analogieexperimente die Übereinstimmung von experimentell gefundenen Frequenz-Effekt-Kurven mit den theoretisch für dieses System zu erwartenden Kurven überprüft werden.

Kapitel B

Methode der Untersuchung

1. Leitfähigkeitsmeßzelle, Wasser, Versuchsmaterial, Bestrahlungsbedingungen

Für die Versuche fanden Lösungen aus käuflichem Chloralhydrat (Merck 2425) Verwendung, die in der angegebenen Konzentration kurz vor Beginn der Versuche jeweils neu angesetzt wurden. Das zur Herstellung der Lösungen verwandte Wasser wurde aus käuflichem destilliertem Wasser (A-Wasser) durch weitere Destillation in einer vierstufigen Destillationsapparatur gewonnen. In der ersten Stufe befand sich eine alkalische Permanganatlösung und in der zweiten eine saure Kaliumbichromatlösung. Am Ende erfolgte noch eine zweimalige Destillation in einer Quarzapparatur (Heraeus, Hanau). Das so gereinigte Wasser hatte einen spezifischen Widerstand von ca. 350 k Ω cm und wurde in Polyäthylenflaschen aufbewahrt.

Bei der Wahl des Bestrahlungsgefäßes war mehreren Forderungen Rechnung zu tragen, die sich teilweise aus dem Meßverfahren (Untersuchung der nichtstationären Vorgänge) und teilweise aus der speziellen Testmethode für den Effekt (Leitfähigkeitsmessung) ergaben. Da die Leitfähigkeitsmessungen während der Bestrahlung durchgeführt werden sollten, mußte das Bestrahlungsgefäß gleichzeitig als Leitfähigkeitsmeßzelle mit einer genügenden Konstanz des Zellfaktors ausgebildet sein. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit sollte gleichzeitig durch eine geeignete Temperiereinrichtung das Meßvolumen auf einer einstellbaren, konstanten Temperatur gehalten werden können.

Die Berechnung des zeitlichen Verlaufes der Anlauf- und Abklingkurven für die Reaktionsgeschwindigkeit unter Impulsbestrahlung läßt sich besonders einfach durchführen, wenn man Strahlenimpulse

mit zweckentsprechendem Verlauf voraussetzen kann. Das bedeutet, daß die Überströmgeschwindigkeiten gegenüber den betrachteten Zeitkonstanten vernachlässigbar klein sein müssen. Da die Größe der Überströmgeschwindigkeiten bei Impulsentladungen mit rotierenden Sektorenschaltern neben der Blindstromgeschwindigkeit auch von der Größe der verstellbaren Eintrittsöffnung bestimmt wird (Gleichung (21, 1)), war eine mögl. weitest mögl. Ausdehnung der Meßzelle in der Ebene parallel zur rotierenden Sektorenschleife erwünscht. Die Forderung nach einer mögl. größten Durchströmung des Meßvolumens begrenzte die Ausdehnung der Meßzelle nach der Tiefe hin.

Als Messzelle wurde ferner eine von SCHMIDT (A. 47) konstruierte zylindrische Meßzelle aus VNA-Stahl mit einer rotierenden Eintrittsöffnung von 10 mm Durchmesser Verwendung, die den vorstehenden Bedingungen weitgehend entspricht (s. Abb. 5). Sie war für die zweckentsprechendsten Voraussetzungen in eine Kupferspirale eingebettet, die an einem Thermostaten angeschlossen werden konnte. Erfahrungen ergaben, daß sich nach einer Wartezeit von ca. 5 Minuten in der gefüllten Zelle das Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte.

Die aus Abbildung 5 entnommen werden kann, ist die zylindrische Ausnehmung in unteren Teil als Stecker für eine 1½ mm Abschirmbuchse konstruiert. Im oberen Teil der Zelle befindet sich zwischen den Zylinderwänden und einem mit dem Steckertift in Verbindung stehenden Mittelstück aus Stahl das Meßvolumen. Die beiden Elektroden sind durch einen Ring aus Plexiglas voneinander isoliert. Der abströmende Bereich der Meßzelle enthält als Eintrittsöffnung für die Füllung ein Plexiglasfenster von 10 mm Durchmesser, durch das auch kontrolliert werden kann, ob das Meßvolumen nach der Füllung frei ist von störenden Luftbläschen. Seitlich im Mantel der zylindrischen Zelle liegen in der Höhe des Meßvolumens zwei Bohrungen, durch die bei geeigneter Stellung des Schraubdeckels die Zelle mittels einer Injektionspritze gefüllt wird. Nach der Füllung werden diese Öffnungen verschlossen, indem man den Schraubdeckel um einige Grad rotiert. Am Ende jeder Messung muß der Deckel vor der Neufüllung zur gründlichen Reinigung des Meßvolumens abgenommen werden.

Herrn Dr. K. Schmidt danke ich herzlich dafür, daß er mir für die vorliegenden Versuche die Meßzelle sowie die Präzisions-Niederfrequenzumform- und den Demodulator bereitwillig zur Verfügung stellte.

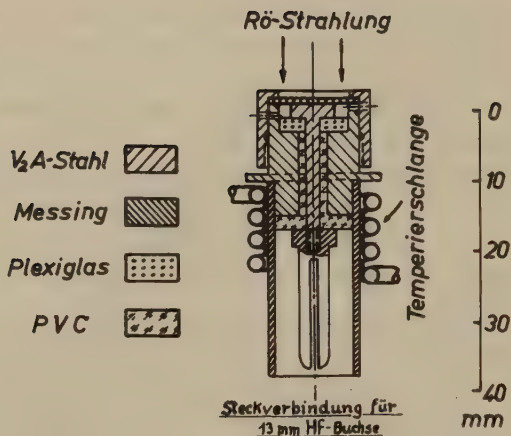


Abb. 8 Zylindrische Leitfähigkeitsmeßzelle für die Messung der H Cl-Bildung bei der Bestrahlung von Chloralhydratlösungen in Wasser (nach SCHMIDT (47))

Die Anschlußbuchse für die Meßzelle befand sich in einem Abschirmkasten, dessen Innenteil durch Bleieinlagen gegen direkte Strahlung und Streustrahlung geschützt war. Dies erwies sich als notwendig, um Störeffekte der Luftionisation über die im Inneren verlöteten Zuführungsdrähte für die Meßzelle zu vermeiden ("Ionisationskammereffekt"). Die gesamte Anordnung (Schaltkasten und Meßzelle) wurde mit Hilfe einer fest am Röhrengehäuse verschraubten Halterung so aufgehängt, daß sich die Meßzelle bei den Bestrahlungen im Zentrum des Strahlenkegels der Röntgenröhre befand. Der Abstand vom Röhrenfenster konnte mit Hilfe einer Schlittenführung sehr genau eingestellt werden (s. Abb. 9).

Die genau reproduzierbare Anordnung der Zelle im Zentrum des Strahlenkegels war unbedingt nötig, da anderenfalls wegen des kleinen Meßvolumens örtliche Inhomogenitäten des Strahlenfeldes die Messung leicht verfälschen konnten. Als ebenso wichtig erwies

sich eine genaue Abstandsbestimmung, da man insbesondere bei Versuchen mit höheren Dosisleistungen sehr nahe an das Strahlenaustrittsfenster der Röhre herangehen mußte. Bei allen Messungen wurde die Dosisleistung während der Bestrahlung ständig kontrolliert. Für kleinere Dosisleistungen wurde dazu eine SIEMENS-Fingerhut-Kammer, für höhere Dosisleistungen eine von SEWKOR* konstruierte Zylinderkammer mit kleinem Meßvolumen benutzt, die an ein SIEMENS-Dosimeter angeschlossen werden konnte. Wie aus Abbildung 9 ersichtlich, war neben der Meßzelle ein Plexiglasblock mit einer zylindrischen Bohrung in der Größe der jeweils benutzten Kammer auf den Schaltkasten aufgeschraubt. Das Zentrum der Bohrung lag genau in der mittleren Höhe des Meßvolumens. Diese Anordnung diente als Halterung für die Ionisationskammer während der Messung und sollte eine reproduzierbare Bestimmung der Einfallsdosis garantieren. (Der Dosisabfall im über der Kammer liegenden Teil des Plexiglasblockes war vernachlässigbar).

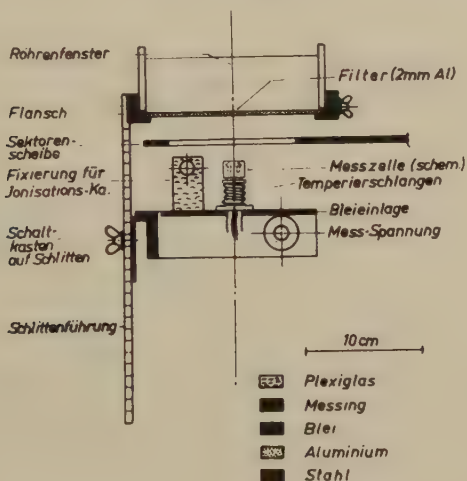


Abb. 9 Anordnung von Leitfähigkeitsmeßzelle, Ionisationskammer und Schaltkasten unter der Röntgenröhre

*Herrn Dr. A. Sewkor, der mir die von ihm konstruierte Kammer für die vorliegenden Messungen zur Verfügung stellte, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Die Röntgenimpulse wurden mit einer rotierenden Messingscheibe von 5 mm Dicke und einem Durchmesser von 30 cm erzeugt. Die Scheibe hatte zwei Sektorenausschnitte von je 60° , so daß sich periodische Röntgenimpulse mit einem Tastverhältnis von 1 : 3 ergaben. Die Überblendezeiten betrugen je nach Abstand der Meßzelle von der Rotationsachse der Scheibe 4 - 6 % der Impulsdauer.

Als Antrieb mit genügender Drehzahlkonstanz diente ein Synchron-Motor, der über Riemen mit der Rotationsachse gekuppelt war. Mit Riemenscheiben verschiedener Größe konnte die Impulsdauer zwischen 1 sec und 166 msec (entsprechend Impulsfolgefrequenzen von 2 Hz bis 0,33 Hz) variiert werden.

Die Bestrahlungen erfolgten mit einer gleichspannungsbetriebenen kommerziellen Röntgenanlage (Seifert, Isovolt) bei einer Spannung von 180 kV und einer Filterung von 2 mm Aluminium.

2. Berechnung der absorbierten Energie in Abhängigkeit von der Konzentration der Chloralhydratlösungen

Für die reaktionskinetische Deutung der Vorgänge in bestrahlten wässrigen Chloralhydratlösungen erwiesen sich Untersuchungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit als aufschlußreich. Derartige Versuche gestatten die verschiedene Wirkungsweise der direkt am Chloralhydrat und der am Wasser absorbierten Energie zu trennen sowie quantitativ die Ausbeutewerte zu ermitteln, mit denen die beiden Energieanteile zum gemessenen Endeffekt beitragen. Voraussetzung hierfür ist aber die Kenntnis des Energiebetrages, der bei gleicher in Luft gemessener Einfallsdosis in Lösungen verschiedener Konzentration absorbiert wird sowie dessen Verteilung auf die beiden Komponenten der Lösung.

Die im Meßvolumen absorbierte Energie kann man bei bekannter Strahlenqualität aus der in Luft gemessenen Einfallsdosis unter Berücksichtigung der Schwächung im bestrahlten Medium berechnen. Es wurde hierzu angenommen, daß der Streuzusatz am Rande des Meßvolumens infolge der geringen Härte der benutzten Strahlung (nach

späterem: 45 kV) keine nennenswerte Erhöhung der Dosisleistung in der Meßzelle bewirkt. Die Vernachlässigung dieses Korrekturgliedes für die Dosisleistung erschien hier auch deshalb gerechtfertigt, weil bei den experimentellen Untersuchungen nicht eine Absolutbestimmung der Ausbeutewerte im Mittelpunkt des Interesses stand, sondern die Interpretation des Zusammenhangs zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dosisleistung sowie die Messung der bei der Reaktion beteiligten Zeitkonstanten. Eine Bestimmung der absorbierten Energie auf direktem Wege, wie z. B. unter Verwendung eines chemischen Dosimeters (z. B. $\text{Fe}^{++} - \text{Fe}^{+++}$ -Reaktion) war bei der vorliegenden Meßanordnung wegen der kleinen Zelldimensionen nicht mit genügender Genauigkeit möglich.

Zur Berechnung der absorbierten Energie aus der Einfallsdosis bei vorgegebener Strahlenqualität und bekannter effektiver Ordnungszahl des bestrahlten Mediums wurden Kurven von SPIERS (14) benutzt, in denen die einem Röntgen entsprechende Energie in erg/gr als Funktion der Photonenenergie für verschiedene effektive Ordnungszahlen dargestellt ist. Die entsprechenden Werte für die hier interessierenden effektiven Ordnungszahlen zwischen $Z_{\text{eff}} = 7$ und $Z_{\text{eff}} = 15$ konnten aus dieser Kurvenschar durch Interpolation gewonnen werden.

Nach der Formel von FRICKE und GLASSER gilt für Z_{eff} :

$$(III, 3) \quad Z_{\text{eff}} = \sqrt[3]{\frac{\sum N_i Z_i^4}{\sum N_i Z_i}}$$

(Z_i : Ordnungszahlen, N_i : relative Anzahl der Atome der Komponente i). Daraus wurde für das Chloralhydrat ($\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$) eine effektive Ordnungszahl von $Z_{\text{eff}} = 14,7$ berechnet; Wasser hat dagegen die effektive Ordnungszahl $Z_{\text{eff}} = 7,4$.

Eine Filteranalyse der benutzten Strahlung (180 kV Gleichspannung, 2 mm Al-Filterung) ergab für den Anfangsteil der Absorptionskurve einen Massenabsorptionskoeffizienten für Kupfer von $\frac{\mu}{\rho}_{\text{Cu}} = 3,47 \text{ cm}^2/\text{gr}$. Mit Hilfe der Tabellen in (1) wurde daraus für diesen Teil der Absorptionskurve eine mittlere Wellenlänge von $\lambda_{\text{eff}} = 0,275 \text{ \AA}$ - entsprechend einer Erzeugungsspannung von 45 kV - berechnet.

Wegen der geringen Vorfilterung von nur 2 mm Al war die Strahlung natürlich nicht homogen. So führte die Halbwertschichtmessung mit Kupfer (HWS = 0,38 mm Cu) unter Verwendung der Tabellen (1) auf eine Wellenlänge von $\lambda_{\text{eff}} = 0,23 \text{ \AA}$ (Erzeugungsspannung: 53 kV).

Bei der größten Konzentration (165,42 gr Chloralhydrat pro 1000 gr Wasser, $Z_{\text{eff}} = 9,3$, $\mu = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ bei 45 kV) entsprach die Füllung der Meßzelle (2 mm Schichtdicke) einer Filterung von ungefähr 0,028 mm Cu, während dieser Wert bei den übrigen Konzentrationen natürlich wesentlich kleiner war (82,71 gr Chloralhydrat pro 1000 gr Wasser, $Z_{\text{eff}} = 8,0$, $\mu = 0,32 \text{ cm}^{-1}$ bei 45 kV entsprachen so einem Wert von 0,018 mm Cu). Da die Absorption somit in dem durch die Anfangstangente anzunähernden Bereich der, mit Kupferfiltern gemessenen Absorptionskurve erfolgte, wurde für die Berechnung der absorbierten Energie der aus der Anfangstangente der Absorptionskurve ermittelte Wert von 45 kV Photonenenergie zu Grunde gelegt.

Die Einfallsdosisleistung erfuhr im Falle der stärksten Konzentration (165,42 $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ pro 1000 gr H_2O) durch das Meßobjekt eine Schwächung um ca. 9 %, (bei 82,7 gr $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ pro 1000 gr H_2O nur noch um 6 %). Diese geringe Schwächung wurde unter der Annahme eines linearen Dosisabfalls im Meßvolumen bei der Berechnung der im bestrahlten Volumen absorbierten Energie berücksichtigt. Gerade bei der Untersuchung dosisleistungsabhängiger Reaktionen ist es sehr wichtig, die Schwächung innerhalb des Meßvolumens in engen Grenzen zu halten (geringe Schichtdicke, genügende Vorfilterung), da eine Schwächung der Strahlung im Meßvolumen eine unterschiedliche Dosisleistung in verschiedenen Volumenelementen bedeutet und damit eine Verschleierung des Dosisleistungseffektes im bestrahlten Objekt zur Folge haben kann. Möglicherweise sind die Ergebnisse von ANDREWS und SHORE (2), die bei der Bestrahlung von Chloralhydratlösungen mit einer 50 kV Berylliumfensterröhre eine dosisleistungsunabhängige Salzsäurebildung beobachteten, auf diesem Wege zu erklären.

Nachdem die effektiven Ordnungszahlen der beiden Komponenten des Systems ($Z_{\text{eff}} = 14,7$ bzw. 7,4) sowie die Photonenenergie der benutzten Strahlung bekannt war (45 kV), ließ sich für jede Konzentration die in der Volumeneinheit pro r absorbierte Energie und de-

ren Verteilung auf das Wasser und das Chloralhydrat berechnen. Nach den aus den Angaben in (14) interpolierten Kurven für das Energieäquivalent des Röntgen entspricht bei einer Photonenenergie von 45 kV 1 Röntgen einer Energieabsorption von 88 erg/gr Wasser und von 450 erg/gr Chloralhydrat. Für die Dichte des Chloralhydrates wurde diesen Überlegungen ein Wert von $\rho = 1,619 \text{ gr/cm}^3$ zu Grunde gelegt (nach (13)). Wie ein Versuch zeigte, war die Volumenkontraktion bei der Lösung des Chloralhydrates in Wasser vernachlässigbar; es konnten so die sich aus den Gewichtsanteilen ergebenden Partialvolumina des Wassers und des Chloralhydrates einfach addiert werden. Der Gang der Berechnungen und die Werte für die pro Röntgen und pro Liter Lösung absorbierte Energie bei den verschiedenen Konzentrationen ist aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Die erste Spalte enthält die bei den Versuchen benutzten Konzentrationen in gr Chloralhydrat pro 1000 gr Wasser. Daraus kann man mit Hilfe der Dichte des Chloralhydrates den Gewichtsanteil des Wassers bzw. des Chloralhydrates pro Liter Lösung berechnen (Spalte 2 und 3). Den in einem Liter der Lösung pro r absorbierten Energiebetrag (Spalte 4) findet man durch Addition der Energieanteile, die pro r an dem in einem Liter Lösung enthaltenen Chloralhydrat bzw. Wasser absorbiert werden (Spalte 5 und 6).

$r \text{ CCl}_3\text{CH(OH)}_2$ pro Ltr. Lösung	gr $\text{CCl}_3\text{CH(OH)}_2$ pro Ltr. Lösung	gr H_2O pro Ltr. Lösung	erg pro Ltr. Lösung und r	an H_2O absorbierte Energie [erg/Ltr. Lösung]	an $\text{CCl}_3\text{CH(OH)}_2$ absorbierte Energie [erg/Ltr. Lösung]
10,42	1,0	907	$147,3 \cdot 10^3$	$79,8 \cdot 10^3$	$67,5 \cdot 10^3$
1,4,06	115	929	133,5 "	81,7 "	51,8 "
0,71	79,3	951	119,4 "	83,7 "	35,7 "
41,35	40,6	975	104,1 "	85,6 "	18,5 "
16,54	16,1	990	94,4 "	87,1 "	7,25 "
12,41	12,1	995	92,8 "	87,3 "	5,45 "
8,27	8,03	997	91,2 "	87,6 "	3,61 "
4,14	4,01	999	89,5 "	87,7 "	1,81 "
1,65	1,65	999	88,6 "	87,9 "	0,74 "
1,24	1,24	999	88,5 "	87,9 "	0,56 "
0,83	0,83	1000	88,4 "	88,0 "	0,37 "
0,41	0,41	1000	88,2 "	88,0 "	0,19 "
0,17	0,17	1000	88,1 "	88,0 "	0,08 "
$\rho \text{ CCl}_3\text{CH(OH)}_2 = 1,619 \text{ gr/cm}^3$				1 r $\Delta 88 \text{ erg/gr H}_2\text{O}$	1 r $\Delta 450 \text{ erg/gr CCl}_3\text{CH(OH)}_2$

Tabelle 1 Die an Chloralhydratlösungen verschiedener Konzentration pro Röntgen absorbierte Energie sowie deren Verteilung auf die beiden Komponenten der Lösung

Die den beiden Komponenten einer Lösung der Konzentration c pro Zeiteinheit zugeführten Energiebeträge $\mathcal{E}_d$ (Chloralhydrat) und $\mathcal{E}_i$ (Wasser) lassen sich in Abhängigkeit von der in einem Liter Wasser (Lösung der Konzentration $c = 0$) pro Zeiteinheit absorbierten Energie $\mathcal{E}_0$ durch die Gleichungen (III, 4) und (III, 5) beschreiben. Entsprechend der Zunahme an Chloralhydrat in der Lösung, steigt $\mathcal{E}_d$ linear mit der Konzentration c (gr Chloralhydrat/Ltr Lösung) an (III, 4). α bedeutet hierbei einen Proportionalitätsfaktor mit der Dimension einer reziproken Konzentration, der aus dem Verhältnis der pro Röntgen an 1 gr Chloralhydrat und an 1000 gr Wasser absorbierten Energieanteile besteht. Mit den angegebenen Zahlenwerten läßt sich α berechnen zu:

$$(III, 4) \quad \alpha = 5,11 \cdot 10^{-3} \text{ Liter/gr}$$

Für $\mathcal{E}_d$ gilt dann: $\mathcal{E}_d = \mathcal{E}_0 c \alpha$

Für $\mathcal{E}_i$ ergibt sich hingegen nach (III, 5) eine Abnahme mit der Konzentration c , die durch die Verringerung der in einem Liter Lösung enthaltenen Wassermenge bedingt ist. Bc entspricht in Gleichung (III, 5) der bei der Konzentration c durch das Chloralhydrat verdrängten Wassermenge ($B = 0,62 \cdot 10^{-3} \text{ Ltr/gr}$):

$$(III, 5) \quad \mathcal{E}_i = \mathcal{E}_0 (1 - Bc)$$

Durch Addition von (III, 4) und (III, 5) erhält man die in dem bestrahlten System insgesamt pro Zeiteinheit absorbierte Energie als Funktion der Konzentration und der Größe $\mathcal{E}_0$, die der in r/min gemessenen Dosisleistung proportional ist (III, 6):

$$(III, 6) \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_i + \mathcal{E}_d = \mathcal{E}_0 [(1 - Bc) + \alpha c]$$

mit $\alpha = 5,11 \cdot 10^{-3} \text{ Ltr/gr Chloralhydrat}$

und $B = 0,62 \cdot 10^{-3} \text{ Ltr/gr Chloralhydrat}$

c [gr Chloralhydrat/Ltr Lösung]

$\mathcal{E}_0$ [erg/Ltr Wasser min]

$\mathcal{E}$ [erg/Ltr Lösung der Konzentration $c \cdot \text{min}$]

Den von den Gleichungen (III, 4-6) wiedergegebenen Verlauf der Energieabsorption in Abhängigkeit von der Konzentration bei gleichbleibender Einfallsdosisleistung zeigt die Abbildung 10:

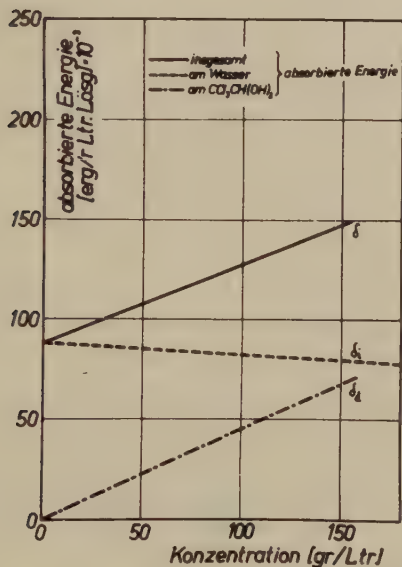


Abb. 10 Das Energieäquivalent des Röntgen in erg/r Ltr. Lösg. für Chloralhydratlösungen in Abhängigkeit von deren Konzentration

Da zu erwarten ist, daß die Energieanteile δ_d und δ_l mit ganz verschiedenen Ausbeuten zum Effekt beitragen, muß bei der reaktionskinetischen Formulierung der Geschwindigkeitsgleichungen für verschiedene Konzentrationen (Kapitel E) die Aufteilung der zugeführten Energie auf die beiden Komponenten des Systems nach (III, 4) und (III, 5) berücksichtigt werden.

3. Elektrische Meßmethode für die Messungen unter kontinuierlicher Bestrahlung

Die Leitfähigkeitsänderungen des bestrahlten Systems bei kontinuierlicher Bestrahlung wurden unter Verwendung einer Niederfrequenz-Präzisionsmeßbrücke von SCHMIDT (Teil V A 1*, s. Fußnote Seite 81) verfolgt. Die Meßspannung von 2 kHz lieferte ein selbstgebauter Batteriegenerator (A 2), der über einen Symmetrier-Transformator (WTW, StR4) mit dem Brückeneingang gekoppelt war. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde die Diagonalspannung zunächst in einem Batterieverstärker (Philips GM 4574) verstärkt und sodann dem Nachweisinstrument - einem Röhrenvoltmeter (Philips GM 6017) - zugeführt. Zwischen Brückenausgang und Vorverstärker war zur Siebung der Diagonalspannung ein 2 kHz-Schwingkreisfilter eingeschaltet. Ein Blockschaltbild dieser Anordnung zeigt Abbildung 11:

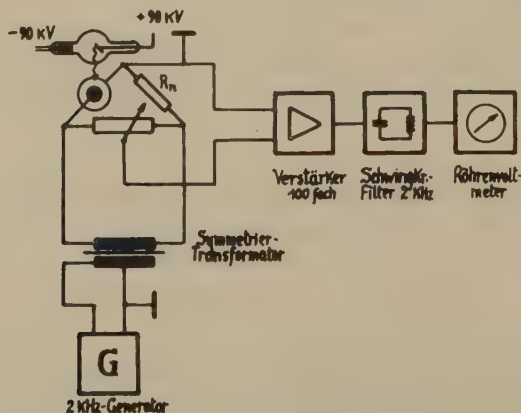


Abb. 11 Blockschaltbild der Anordnung für die Leitfähigkeitsmessungen unter kontinuierlicher Bestrahlung

*Die für das Verständnis des laufenden Textes nicht unbedingt erforderlichen Abbildungen wurden im Anhang (Teil V) zusammengefaßt. Im Text wird auf sie mit dem Zusatz (A) (Anhang) vor der Bildnummer hingewiesen.

Die Brücke wurde während der Bestrahlung mit Hilfe einer Kohlrausch-Trommel in konstanten Zeitintervallen (15 sec) abgeglichen und die entsprechenden Widerstandswerte notiert. Zur Überwachung der zeitlichen Konstanz der Dosisleistung diente eine Monitor-kammer (Meßanordnung Abb. 9). Aus den bei konstanter Dosisleistung als Funktion der Zeit gemessenen Widerstandswerten können die Leitwerte und daraus unter Berücksichtigung des Zellfaktors die Zunahme der (spezifischen) Leitfähigkeit als Funktion der Dosis berechnet werden.

Zwischen Leitwert $1/R$, Leitfähigkeit κ ($\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und Widerstandskapazität der Meßzelle C (cm^{-1}) besteht die folgende Gleichung (III, 7):

$$(III, 7) \quad K = C/R$$

C wurde experimentell bestimmt durch Widerstandsmessungen an 10^{-3} molaren HCl-Lösungen bei verschiedenen Frequenzen und Extrapolation dieser Messungen auf sehr hohe Frequenzen. (Elektrodenpolarisation). Die auf theoretischem Wege mit Hilfe der Formeln für die Kapazität eines Zylinderkondensators aus den Dimensionen der Zylinderzelle ($h = 0,2 \text{ cm}$, $r_1 = 0,3 \text{ cm}$, $r_2 = 0,5 \text{ cm}$) gewonnenen Resultate stimmten mit den experimentellen Ergebnissen recht gut überein. C ergab sich hiernach zu:

$$C = (0,42 \pm 0,01) \text{ cm}^{-1}$$

4. Auswertung der Dosis-Effektkurven

Unter der Annahme, daß die Leitfähigkeitszunahme nur auf die Bildung von Salzsäure zurückzuführen ist, ergeben sich aus der Zunahme der Leitfähigkeit als Funktion der Dosis die Dosis-Effekt-Kurven für die HCl-Bildung. Den Umrechnungen wurde ein Äquivalentleitvermögen Λ der Salzsäure bei 18°C von $\Lambda = \frac{\kappa}{\eta} = 378$ zu Grunde gelegt (10), wobei κ die gemessene spezifische Leitfähigkeit und η die Konzentration in Gramäquivalent HCl pro cm^3 bedeutet. Ent-

sprechend der üblichen Darstellungsweise wurde in den folgenden Kurven die HCl-Konzentration in Mol/Ltr angegeben.

Bei der Aufstellung der Dosis-Effekt-Kurven für die HCl-Bildung mußten die aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Leitfähigkeitsänderungen auf die entsprechenden Änderungen bei 18°C umgerechnet werden. Dabei fanden in der Formel

$$\kappa_T = \kappa_{18} (1 + c^{18} (T - 18))$$

die folgenden Temperaturkoeffizienten Verwendung: sie stammen teils aus dem Tabellenwerk von LANDOLT-BJÖRNSTEIN (10), teils wurden sie auch mit der vorn erwähnten Meßzelle an einer 10⁻³molaren HCl-Lösung gemessen:

$$10^\circ\text{C} < T \leq 30^\circ\text{C}$$

nach LANDOLT-BJÖRNSTEIN

für 10⁻³molare HCl-Lösung (10)

$$\frac{1}{\kappa_{18}} \left(\frac{d\kappa_T}{dT} \right) = 1,64 \cdot 10^{-2} [^\circ\text{C}]^{-1}$$

$$T = 40^\circ\text{C}$$

$$\frac{1}{\kappa_{18}} \left(\frac{d\kappa_T}{dT} \right) = 1,56 \cdot 10^{-2} [^\circ\text{C}]^{-1}$$

$$T = 50^\circ\text{C}$$

$$\frac{1}{\kappa_{18}} \left(\frac{d\kappa_T}{dT} \right) = 1,53 \cdot 10^{-2} [^\circ\text{C}]^{-1}$$

Die Dosis-Effekt-Kurven zeigten im betrachteten Bereich einen linearen Verlauf mit konstanter Steigung, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Dosis. Die Kurven lassen sich vollständig durch die Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit in $\mu\text{MolHCl/Ltr min}$ (Steigung der Dosis-Effekt-Kurve) beschreiben. Da jeder einzelnen dieser Dosis-Effekt-Kurven eine große Anzahl von Meßpunkten zu Grunde liegt - bei den vorliegenden Experimenten wurde jede Kurve mit mindestens 30 Meßpunkten belegt - ist die Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit mit einer nur geringen Unsicherheit behaftet. Die Abhängigkeit der auf diesem Wege bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit von verschiedenen Parametern wie Dosisleistung, Konzentration und Temperatur wird in den folgenden Kapiteln diskutiert werden.

5. Apparatur und elektrische Meßmethode für die Darstellung der Übergangsfunktionen unter Impulsbestrahlung

Als Eingangsteil der Apparatur zur Darstellung der Anlauf- und Abklingvorgänge unter Impulsbestrahlung wurde die bereits für die Messungen unter kontinuierlicher Bestrahlung benutzte Anordnung verwandt (Abb. 11). Die mit 2kHz betriebene Niederfrequenz-Brücke (Abb. A1, A2) liefert bei geringer Verstimmung ein treppenförmig ansteigendes 2 kHz-Signal, wobei die Stufenhöhe in einem beschränkten Aussteuerungsbereich der Brücke (Linearitätsbereich) proportional ist zur Leitwertänderung der Meßzelle während der einzelnen Strahlenimpulse. Die impulsmodulierte Diagonalspannung wurde zunächst wiederum in einem Batterieverstärker (Philips GM 4574) vorverstärkt und sodann einem 2 kHz-Schwingkreisfilter zur Siebung zugeführt. Bei der hier benötigten hohen Verstärkung war es nötig, auf extreme Störfreiheit - insbesondere Brummfreiheit - des Signals zu achten. Deshalb fand auch zur Vorverstärkung des Signals ein Batterieverstärker Verwendung. Alle anderen elektronischen Geräte (Generator, Demodulator, Endverstärker) wurden aus denselben Gründen mit Akkumulatoren geheizt und an einem hochkonstanten Netzgerät (Philips GM 4561) betrieben.

Da aus Linearitätsgründen nur ein beschränkter Aussteuerungsbereich der Brücke für die Messungen benutzt werden kann, muß die Diagonalspannung laufend überwacht werden. Hierzu diente ein Röhrenvoltmeter (Philips GM 6017). Das vorverstärkte, impulsmodulierte 2 kHz-Signal wurde in einem Demodulator (Abb. A 3) nochmals verstärkt und gleichgerichtet, wobei gleichzeitig durch ein als 50 Hz-Sperre dimensioniertes Doppel-T-Filter eventuell auftretende Brummspannungen ausgesiebt wurden. Die aus dem Demodulator entnommene Spannung hat die Frequenz der Röntgenimpulse (bei diesen Versuchen zwischen 2 Hz und 0,66 Hz) und gibt innerhalb des Linearitätsbereiches der Brücke den zeitlichen Verlauf des Leitwertes und damit der HCl-Konzentration in der Meßzelle wieder. Bei der Differentiation der Leitwertimpulse machen sich überlagerte höherfrequente Spannungen sehr störend bemerkbar. Es war deshalb notwendig, entsprechende Bauelemente zur Siebung der gleichgerichteten Signalspannung - insbesondere von der 2 kHz-Trägerfrequenz - vorzusehen. Hierzu

finden sich sowohl in der Endstufe des Demodulators als auch am Eingang des Endverstärkers (Abb. A 4) mehrere RC-Tiefpässe sowie eine 2 kHz-Sperre in Form eines Doppel-T-Gliedes. Der Endverstärker hat im wesentlichen die Aufgabe, von dem im Demodulator gleichgerichteten Signal die zeitliche Ableitung zu bilden. Diese stellt ein Maß für die Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäure dar. Zur Differentiation diente ein umschaltbares RC-Differenzierglied mit Zeitkonstanten von $5 \cdot 10^{-4}$ - $2,5 \cdot 10^{-2}$ sec. Da bei der Differentiation infolge der Spannungsteilung ein beträchtlicher Anteil der Signalspannung verloren geht, erwies es sich als notwendig, die differenzierte Spannung in einer nachfolgenden Stufe nochmals zu verstärken (vgl. Abb. A 4). Sie wird sodann dem geeichten Verstärkereingang eines Oszillographen (Tektronix Type 531) zugeführt und mit einer Empfindlichkeit von 500 mV/cm oszillographiert. Um Übersteuerungserscheinungen und Verzerrungen an den gleichgerichteten Leitwertimpulsen zu vermeiden, wurden sämtliche Stufen hinter der Gleichrichterröhre - mit Ausnahme des Differenziergliedes - nur mit Ohmschen Widerständen (gleichspannungsmäßig) gekoppelt.

Für die mathematische Auswertung der Anstiegs- und Abklingkurven der Reaktionsgeschwindigkeit ist neben der Wechselspannungsamplitude auch die Kenntnis des Gleichspannungsanteils dieser Kurven nötig, der davon herrührt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit während der Impulspausen nicht bis auf den Wert 0 absinkt. Die vorverstärkten, differenzierten Leitwertimpulse mußten daher dem Gleichspannungsverstärker des Tektronix-Oszillographen zugeführt werden. Die Anodengleichspannung der letzten Röhre am Ausgang des Endverstärkers wurde vor dem Oszillographeneingang durch eine Gegenspannung aus einer Anodenbatterie kompensiert. Ein Blockschaltbild dieser Meßanordnung zeigt die folgende Abbildung 12, aus der auch gleichzeitig die an den einzelnen Stufen auftretenden Signalformen zu entnehmen sind.

Zu Beginn jeder Messung wurde die Brücke auf einen Widerstandswert abgestimmt, der kleiner war als der Zellenwiderstand. Da nach dem Einschalten der Röntgenröhre sich die Leitfähigkeit der Meßprobe erhöht, nimmt die Diagonalspannung während der Bestrahlung zunächst

Im Hinblick auf die mathematische Analyse der oszillographierten Kurven waren die folgenden Forderungen an die elektrische Anordnung zu stellen:

1. In einem gewissen Bereich der Brückenkennlinie muß die gleichgerichtete Spannung am Demodulator proportional sein der Leitfähigkeitsänderung. Bei einer gleichmäßigen Leitfähigkeitsänderung soll in diesem Bereich die Richtspannung linear ansteigen und hinter dem Differenzierglied am Oszillographen sich eine Gleichspannung ergeben, die proportional ist der Leitfähigkeitsänderung pro Zeiteinheit. (Versuchsanordnung hierzu vgl. Abb. 12: "Eichung Differenzierglied")
2. Da der Kurvenverlauf der Übergangsfunktionen charakteristisch ist für den Reaktionsmechanismus, darf in der elektrischen Anordnung keine Impulsverformung auftreten. Eine Verformung der Spannungsimpulse kann bei zu kleiner Bandbreite durch das Schwingkreisfilter verursacht werden oder durch die Tiefpaßglieder hinter der Gleichrichterstufe. Die Durchlaßkurve des Schwingkreisfilters (Abb. A 5) zeigt, daß bei genauer Abstimmung des Filters auf die Meßfrequenz (2 kHz) die Seitenbänder bei einer Modulationsfrequenz von 10 Hz (5-faches der höchsten Folgefrequenz der Röntgenimpulse) nur um ca. 5 % geschwächt wurden.

Eine experimentelle Überprüfung des vor der Differenzierstufe liegenden Teils der Apparatur im Hinblick auf die Impulsverformung erfolgte durch periodische Änderung eines Widerstandes R im R_x -Zweig der auf eine Brückenflanke abgestimmten Anordnung (vgl. Abb. 12: "Eichung Verstärkung"). Diese Schaltimpulse entsprechen natürlich nicht den bei der Impulsbestrahlung verwirklichten Bedingungen, da dort den Anlauf- und Abklingvorgängen eine gleichmäßige Widerstandsänderung überlagert ist, sie können jedoch Aufschluß geben über den Grad der Impulsverformung durch die Meßapparatur. Ein Oszillogramm dieser Impulse, das bei einer Ablenkgeschwindigkeit von 166 msec/cm hinter der Kathodenstufe des Endverstärkers (bei "Bu" in Abb. A 4) abgenommen wurde, ist in Abbildung 13 dargestellt.

Die Verformung der Impulse am oberen Ende der Anstiegskurven und am unteren Ende der Abfallkurven ist danach wesentlich kleiner als die Überblendezeiten.

Der Einfluß der Tiefpässe sowie des Differenziergliedes auf die Impulsform konnte mit Sägezahnimpulsen aus dem Tektronix-Oszillographen getestet werden, die hinter der Gleichrichtungsdiode eingespeist wurden. Die Abbildung 13 enthält auch ein Oszillogramm dieser an der letzten Kathodenstufe (bei "Bu" in Abb. A 4) sowie an der Differenzierstufe abgenommenen Spannungen (T ca. 300 msec). Das Oszillogramm der Sägezahnspannung wurde bei einer Ablenkgeschwindigkeit von 166 msec/cm aufgenommen und läßt keinerlei Verformung an den undifferenzierten Sägezähnen erkennen.

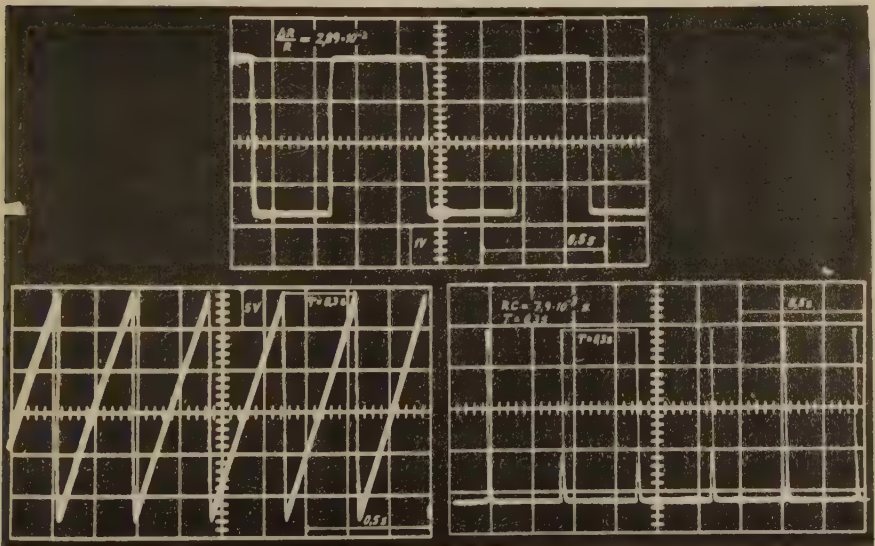


Abb. 13 Impulsverformende Wirkung der elektronischen Anordnung, getestet mit Rechteck- und Sägezahnimpulsen sowie die Wirkung des Differenziergliedes auf die Sägezahnimpulse

Bei der Auswahl des geeigneten Differenziergliedes muß man einen Kompromiß schließen zwischen der Spannungsuntersetzung, die bei der zur Verfügung stehenden Signalgröße noch tragbar erscheint und der Impulsverformung. Da im vorliegenden Fall umschaltbar mehrere Zeitkonstanten zwischen $2,5 \cdot 10^{-2}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ sec zur Verfügung standen, war es möglich, den Einfluß verschiedener Zeitkonstanten auf die Impulsform zu beobachten. Es erwies sich danach als günstig bei den reaktionskinetischen Experimenten, die mit einer maximalen Impulsfrequenz von 2 Hz durchgeführt wurden, eine Zeitkonstante von $7,6 \cdot 10^{-3}$ sec ($0,076 \mu\text{F}$, $100 \text{ k}\Omega \pm 1\%$) zu benutzen. Mit einer ähnlichen Zeitkonstante wurden auch die in Abbildung 13 dargestellten Sägezahnimpulse differenziert ($RC=7,9 \cdot 10^{-3}$ sec). Das Oszillogramm der differenzierten Sägezahnimpulse zeigt, daß die durch das Differenzierglied verursachten Zeitkonstanten der Abklingkurven vernachlässigbar klein sind gegenüber den durch die Lebensdauer der Kettenträger bedingten Abklingzeiten (vgl. spätere Kurven, z. B. Abb. 16). Will man allerdings Vorgänge mit kürzerer Lebensdauer nach dieser Methode untersuchen, so muß man sowohl bei der Bestrahlung kürzere Impulszeiten als auch bei der Differentiation kleinere Zeitkonstanten einsetzen. Die Nachweisverhältnisse werden dann erheblich verschlechtert, da zur Effektverminderung infolge der Impulszeitverringerung eine größere Spannungs-Untersetzung bei der Differentiation hinzukommt.

Als mögliche Quellen für einen nicht-linearen Zusammenhang zwischen der verstärkten Richtspannung vor dem Differenzierglied und der relativen Leitwertänderung dG/G kommen einmal die mangelnde Linearität der Brückenkennlinie bei zu großer Aussteuerung und zum anderen eventuell auftretende Übersteuerungserscheinungen an der Verstärkeranordnung in Frage. (Verstärkerstufe mit EF 42, Gleichrichterstufe und Kathodenstufen). Ein relatives Maß für die Richtspannung bildet die an einem eingebauten Instrument ablesbare Kathodenspannung der beiden symmetrisch geschalteten Kathodenstufen unmittelbar vor dem Differenzierglied (Abb. A 3, A 4), deren Arbeitspunkt durch ein $50 \text{ k}\Omega$ -Potentiometer den Erfordernissen entsprechend eingestellt werden konnte. Die an der Kathodenstufe gemessene Spannung hing bei

maximaler Verstärkung und einem geeigneten Arbeitspunkt (8 kO Kathodenwiderstand der EF 40, Abb. A 3) für Eingangsspannungen zwischen 0,05 und 0,50 Volt (2 kHz gemessen mit dem Röhrenvoltmeter) linear mit der Demodulator-Eingangsspannung zusammen. Bei den Experimenten wurde demzufolge als obere Grenze für die verstärkte Diagonalspannung ein Wert von 0,4 Volt festgelegt. Ein zusätzliches Kriterium für die Linearität der Verstärkeranordnung lieferte ein Versuch, bei dem mit dem Gleichspannungsszillographen, die durch eine kleine Widerstandsänderung dR bei verschiebenden Diagonalspannungen zwischen 0,05 und 0,5 Volt hervorgerufene Spannungsänderung vor dem Differenzierglied (bei "Bu" in Abb. A 4) gemessen wurde. Die Gleichspannung an der Kathode der Röhre EF 42 wurde dabei in derselben Weise durch eine Batterie kompensiert, wie es in Abbildung 12 dargestellt ist. In dem untersuchten Bereich erwies sich die durch ein konstantes dR/R verursachte Spannungsänderung als unabhängig von der Diagonalspannung. An diese Versuche schloß sich die Prüfung der gesamten Apparatur (Verstärkeranordnung mit Brücke) im Hinblick auf die Proportionalität zwischen relativer Leitwertänderung und Richtspannung an. Dazu wurde in dem R_x -Zweig der um wenige Promille verstimmten Brücke mit einem Schalter ein ΔR zugeschaltet (vgl. Abb. 12: "Eichung Verstärkung") und die Spannungsänderung vor dem Differenzierglied (bei "Bu" in Abb. A 4) mit dem Oszillographen gemessen. Eine Aufnahme aus dieser Meßreihe, die gleichzeitig für die Eichung dieses Teils der Apparatur benutzt wurde, zeigte die schon erwähnte Abbildung 13. ($dR/R = 2,89 \cdot 10^{-2}$, $U = 3,75$ Volt, Oszillographenempfindlichkeit 1 Volt/cm, Kathodenwiderstand 8 kO). Es ergab sich dabei, daß bis zu relativen Widerstandsänderungen von fast 3 % die verstärkte Richtspannung linear mit der Widerstandsänderung zusammenhängt. Bei den Impulsexperimenten betrug $\Delta R/R$ niemals mehr als 2 %.

Die verstärkte und gleichgerichtete Diagonalspannung U_V ist innerhalb des Linearitätsbereiches der Apparatur proportional der relativen Leitwertänderung $\Delta G/G$ multipliziert mit einem von der Brückenstellung abhängigen Empfindlichkeitsfaktor B ($B \leq 1$). Unter Berücksichtigung des Eichfaktors μ (mit der Dimension einer Spannung), der den Verstärkungsfaktor der Meßanordnung sowie die

Brückeneingangsspannung beinhaltet, ergibt sich für U_V die Gleichung:

$$(III, 8) \quad U_V = \alpha \cdot \beta \cdot \frac{\Delta G}{G}$$

Der Empfindlichkeitsfaktor β kann als Funktion des Brückenverhältnisses a/b dargestellt werden. Die Berechnung geht aus von einer Brückenschaltung im abgestimmten Zustand mit den beiden Leitwerten G_1 und G_2 im R_x - und R_n -Zweig. Bei einer Änderung des Leitwertes G_1 im einen Zweig der abgestimmten Brücke um den Betrag ΔG_1 resultiert eine auf die Brückeneingangsspannung U_0 bezogene Diagonalspannung U von:

$$(III, 9) \quad \frac{U}{U_0} = \frac{\frac{1}{G_1 + \Delta G_1}}{\frac{1}{G_1 + \Delta G_1} + \frac{1}{G_2}} - \frac{\frac{1}{G_1}}{\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2}}$$

Eine Umformung ergibt die Gleichung (III, 10):

$$(III, 10) \quad \frac{U}{U_0} = \frac{G_2 \Delta G_1}{(G_1 + G_2)^2 + \Delta G_1 (G_1 + G_2)}$$

in der man für genügend kleine ΔG_1 den Summanden $\Delta G_1 (G_1 + G_2)$ gegenüber $(G_1 + G_2)^2$ vernachlässigen kann:

$$(III, 11) \quad \frac{U}{U_0} = \frac{G_1 \cdot G_2}{(G_1 + G_2)^2} \cdot \frac{\Delta G_1}{G_1}$$

Da nach Voraussetzung die Brücke vor der Zuschaltung der kleinen Leitwertänderung ΔG_1 abgestimmt sein sollte, gilt: $G_2/G_1 = a/b$, wobei a und b die entsprechenden Abschnitte auf dem Schleifdraht angeben. Wenn man diesen Wert in die obige Gleichung (III, 11) einsetzt, erhält man:

$$(III, 12) \quad U = U_0 \cdot \frac{a/b}{(1 + a/b)^2} \cdot \frac{\Delta G_1}{G_1}$$

Die Brückenempfindlichkeit: $(a/b) / (1 + a/b)^2$ erreicht an der Stelle $a = b$ ihr Maximum und nimmt nach kleineren sowie größeren

a ab. Für die bei den vorliegenden Messungen benutzte Brücke ist der Gang der Brückenempfindlichkeit in Abhängigkeit von a in Abbildung A 6 dargestellt. a und b werden in Skalenteilen einer Kohlrausch-Trommel angegeben, wobei die gesamte Länge des Schleifdrahtes $(a + b) = 4000$ Skalenteile beträgt. Die Brückenempfindlichkeit wurde so normiert, daß sie im Maximum ($a = b$) den Wert 1 besitzt $\left(\frac{a/b}{(1+a/b)^2} = \frac{1}{4} \right)$.

Mit Hilfe der in Abbildung 12 angedeuteten Eichmessungen kann nun die Verstärkung des Anfangsteils der Apparatur berechnet werden.

Aus $U_V = \alpha \cdot \beta \cdot dG/G$ (III, 8) ergibt sich die Eichgröße α zu:

$$(III, 13) \quad \alpha = U_V / \beta \cdot G / dG$$

In dem in Abbildung 13 dargestellten Fall war: $dG/G \approx dR/R = 2,89 \cdot 10^{-2}$, $\beta = 0,41$ und $U_V = 3,75$ Volt. Daraus läßt sich α berechnen zu: $\alpha = 3,16 \cdot 10^{+2}$.

Für die hinter dem Differenzierglied entnommene Spannung U_D gilt die Gleichung:

$$(III, 14) \quad U_D = R \cdot C \cdot dU_V / dt$$

sofern nur $R \ll \frac{1}{\omega_{\max} C}$ ist (hierbei ist $\omega_{\max}$ die höchste vorkommende Frequenz). Die differenzierte Spannung U_D wird in der letzten Stufe nochmals um den Faktor $\alpha' = 54$ verstärkt.

Für die Umrechnung der am Ausgang gemessenen Spannungen U in Leitwertänderungen dG/dt läßt sich jetzt die folgende Formel angeben:

$$(III, 15) \quad U = \alpha' U_D = \alpha' R C \frac{dU_V}{dt}$$

Mit (III, 8) ergibt sich daraus:

$$(III, 16) \quad U = \alpha' \alpha R C \cdot \frac{1}{G} \cdot \frac{dG}{dt} \beta$$

In dieser Gleichung können die Zahlenwerte von α' , α , R , C eingesetzt werden:

$$\alpha = 3,16 \cdot 10^2$$

$$\alpha' = 54$$

$$R C = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$$

Man erhält dann:

$$(III, 17) \quad U = 1,315 \cdot 10^2 \frac{B}{G} \frac{dG}{dt}$$

oder:

$$(III, 18) \quad \frac{dG}{dt} = 7,60 \cdot 10^{-3} \frac{G}{B} U \text{ (Ohm}^{-1} \text{ sec}^{-1}\text{)}$$

Kapitel C

Untersuchung des Reaktionsablaufs bei 20° C in Abhängigkeit von der Dosisleistung

1. Ergebnisse der kontinuierlichen Bestrahlungsversuche mit reaktionskinetischer Deutung

Zur Interpretation des Reaktionsablaufs war es zunächst notwendig, die Geschwindigkeit der HCl-Bildung unter kontinuierlicher Bestrahlung in einem größeren Dosisleistungsbereich zu untersuchen. Entsprechend den Bemerkungen im methodischen Teil der Arbeit wurden dazu bei 20° C und einer festen Konzentration von $c = 150$ gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung (ca. 0,9 molar) Dosis-Effekt-Kurven für die Leitfähigkeitserhöhung bzw. die HCl-Bildung bei verschiedenen Dosisleistungen (zwischen 4 r/min und 625 r/min) aufgenommen und aus deren Steigung die Reaktionsgeschwindigkeit errechnet. Da der Effekt linear von der Dosis abhängt, sind mit der Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit alle Aussagen einer Dosis-Effekt-Kurve bei einer Dosisleistung erfaßt.

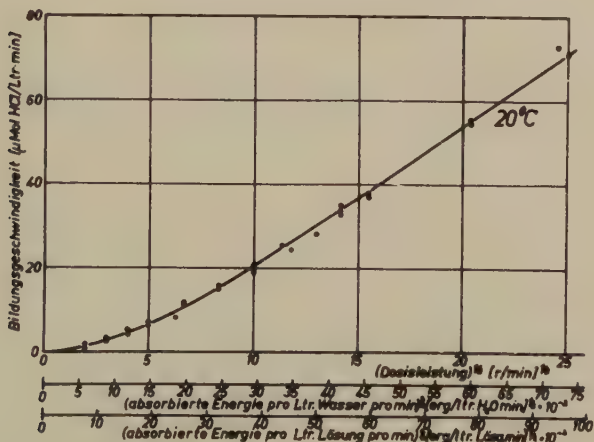


Abb. 14 Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für die HCl-Bildung in einer wässrigen Lösung von Chloralhydrat ($c = 150$ gr/Ltr.) bei 20° C

Die Abbildung 14 zeigt die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Dosisleistung. Jeder Meßpunkt in dieser Darstellung entspricht einer ganzen Dosis-Effekt-Kurve. An der Ordinate ist die Bildungsgeschwindigkeit für die Salzsäure in $\mu\text{Mol HCl/Ltr. min}$ aufgetragen, an der Abszisse die Wurzel aus der Dosisleistung in $(\text{r/min})^{1/2}$. Zum Vergleich sind daneben noch Skalen mit der in einem Liter Wasser bzw. in einem Liter Lösung pro Zeiteinheit absorbierten Energie wiedergegeben (δ_0 bzw. δ).

Die durchgezogene Kurve ergab sich aus der theoretischen Interpretation des Reaktionsmechanismus'. Es wurde bei ihrer Berechnung die Annahme zu Grunde gelegt, daß durch strahlenchemisch gebildete Kettenträger eine Kettenreaktion eingeleitet wird, in deren Verlauf HCl-Moleküle mit einer der jeweiligen Kettenträgerkonzentration proportionalen Geschwindigkeit entstehen. Für die Löschung der Kettenträger (R) wird die Überlagerung einer monomolekularen und einer bimolekularen Abschlußreaktion angenommen. Bezüglich der reaktionskinetischen Beschreibung dieses Mechanismus' können wir uns auf die Diskussionen im vorhergehenden Teil I Kapitel B beziehen, wo in den Gleichungen (I, 31-39) auch die Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Zeitkonstanten dieses Systems abgeleitet wurden. Bei der Übertragung dieser Überlegungen auf die vorliegenden experimentellen Befunde ist allerdings noch in einem Punkt eine Erweiterung nötig, die sich auf die Bildungsrate der Kettenträger R bezieht (vgl. (I, 31)).

Auf Grund der Bestrahlungsergebnisse an Lösungen verschiedener Konzentration (Kapitel E dieses Teils) muß nämlich angenommen werden, daß sowohl die direkt am Chloralhydrat pro Zeiteinheit absorbierte Energie δ_d als auch der am Lösungsmittel absorbierte Energieanteil δ_i - letzterer über die Wirkung von Wasserradikalen - mit verschiedenen Ausbeuten zur Bildung primärer Kettenträger beitragen. Mit Hilfe der entsprechenden Ausbeutewerte k_1^d und k_1^i kann man bei nicht allzu kleinen Konzentrationen unter Verwendung von (III, 4-6) die Bildungsrate der Kettenträger dR^+/dt in Abhängigkeit von der Konzentration c folgendermaßen beschreiben:

$$(III, 19) \quad \frac{dR^+}{dt} = k_1^d \delta_d + k_1^i \delta_i = (k_1^d \alpha c + k_1^i (1-\alpha c)) \delta_0 = K(c) \delta_0$$

$$\text{oder auch: } \frac{dh^+}{dt} = K_{(c)} \mathfrak{E}_0 = K^*_{(c)} J$$

Die Berechnung der Ausbeutewerte k_1^d und k_1^i ist allerdings erst auf Grund der in einem späteren Kapitel zu besprechenden Versuche über die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit möglich. Zur Interpretation der vorliegenden Messungen bei konstanter Konzentration wird deshalb der zusammenfassende Term $K_{(c)} \cdot \mathfrak{E}_0$ bzw. $K^*_{(c)} \cdot J$ benutzt, der die Bildungsrate in Abhängigkeit von der in einem Liter Wasser pro Zeiteinheit absorbierten Energie $\mathfrak{E}_0$ (in erg/Ltr. H_2O min) bzw. von der Dosisleistung J (in r/min) beschreibt. Die Größe $K_{(c)}$ entspricht einer Ausbeute und setzt sich aus zwei additiven Gliedern zusammen, welche die beiden Ausbeutewerte k_1^d und k_1^i sowie den Bruchteil der am Chloralhydrat und am Wasser absorbierten Energie in Abhängigkeit von der Konzentration enthalten.

Im stationären Zustand (unter kontinuierlicher Bestrahlung) gelten die Gleichungen (I, 31-39) für Systeme mit beliebig vielen Kettengliedern. Die Ableitung setzt allerdings einschränkend voraus, daß nur einer der Kettenträger Löschreaktionen nach (I, 33-34) unterliegt. Sofern sich diese Kettenabschlußreaktionen auf die primär gebildeten Kettenträger beziehen, ist es für den mathematischen Formalismus und die Art der Dosisleistungsabhängigkeit gleichgültig, aus welchem Reaktionsschritt das beobachtete Reaktionsprodukt resultiert. Bei Löschung eines der sekundären Kettenträger kann hingegen je nach dem zum Effekt führenden Kettenschritt die Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit noch einen der Dosisleistung proportionalen Summanden enthalten (vgl. (III, 2)).

Da bei der Interpretation der vorliegenden Versuchsergebnisse ein derartiges Zusatzglied nicht auftrat, wurde für die modellmäßige Beschreibung des betrachteten Systems entsprechend (I, 31-39) angenommen, daß die primär gebildeten Kettenträger R Löschreaktionen eingehen und daß das Reaktionsprodukt mit einer der Konzentration dieser Kettenträger proportionalen Geschwindigkeit entsteht. Wenn man nun noch die nicht identifizierten Reaktionspartner S und A (I, 32-34) bei der monomolekularen Löschreaktion und der Effektreaktion in die Reaktionsgrößen k_m bzw. k_2 einbezieht, so erhält

man durch Zusammenfassen von (I, 35 und 36) die folgende Differentialgleichung für $d^2 E/dt^2$ (R sei die Konzentration der Ketten-träger, E die Konzentration der als Effekt nachgewiesenen Substanz):

$$(III, 20) \quad \frac{d^2 E}{dt^2} = k_2 K(c) \delta_o - \frac{2k_b}{k_2} \left(\frac{dE}{dt} \right)^2 - k_m \frac{dE}{dt}$$

$K(c)$, k_b , k_m und k_2 sind dabei Reaktionsgrößen, die sich zur Beschreibung der vorliegenden Reaktion als günstig erweisen, die aber noch die Konzentration von bei der Reaktion beteiligten, nicht identifizierten Reaktionspartnern enthalten können. Aus der Bedingung $d^2 E/dt^2 = 0$ ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand zu:

$$(III, 21) \quad \left(\frac{dE}{dt} \right)_s = \frac{k_2 k_m}{4 k_b} \left[\sqrt{1 + \frac{8 k_b K(c) \delta_o}{k_m^2}} - 1 \right]$$

Abgekürzt läßt sich die Gleichung (III, 21) auch in der folgenden Form schreiben:

$$(III, 22) \quad \left(\frac{dE}{dt} \right)_s = A \left[\sqrt{1 + B \delta_o} - 1 \right] = A \cdot \left[\sqrt{1 + B^* J} - 1 \right]$$

Die Größe B enthält als Faktor die Ausbeute und hat die Dimension einer reziproken Dosisleistung ($B^* : \text{min/r}$ bzw. $B : \text{Ltr. H}_2\text{O min/erg}$), A ist proportional der Geschwindigkeitskonstanten für die monomolekulare Löschreaktion. Aus der Konzentrationsabhängigkeit von B werden später die Ausbeuten k_1^i und k_1^d errechnet, während das Verhalten der Größe A als Funktion der Konzentration Aufschluß geben kann über den Reaktionspartner S (I, 34) bei der monomolekularen Löschreaktion.

Die Kurve für die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Wurzel aus der Dosisleistung geht bei hohen Dosisleistungen in eine Gerade über, deren Steigung ein Maß für $A\sqrt{B}$ darstellt und deren Achsenabschnitt bei $J = 0$ den Wert von A angibt. Bei der Interpretation der in Abbildung 14 dargestellten Messungen wurden folgende Werte für A und B benutzt:

$$A = 22,6 \mu\text{Mol HCl/Ltr. min};$$

$$B = 2,96 \cdot 10^{-7} \text{ Ltr. H}_2\text{O min/erg}$$

$$B^* = 2,60 \cdot 10^{-2} \text{ min/r}$$

Von den drei in der Gleichung (III, 20) auftretenden Reaktionsgrößen $k_2 \cdot K_{(c)}$, k_b/k_2 und k_m können aus der Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit unter kontinuierlicher Bestrahlung entsprechend der Anzahl unabhängiger Parameter in (III, 22) nur zwei Verhältnisse berechnet werden, (etwa: $1/2 A B = K_{(c)} k_2/k_m$ und $1/2 A = 2 k_b/k_2 k_m$). Zur Bestimmung der einzelnen Größen selbst muß noch eine weitere Information zur Verfügung stehen, die wir später aus den Impulsbestrahlungsversuchen gewinnen werden.

Die gute Übereinstimmung der experimentellen Werte mit der theoretisch berechneten Kurve nach Abbildung 14 zeigt, daß der vorliegende Mechanismus sehr wohl in der Lage ist, die Meßergebnisse zu beschreiben. Eine weitere Aufgabe wird jetzt darin bestehen, die Ergebnisse von FREEMAN und Mitarbeitern mit unseren eigenen Messungen, insbesondere bei kleinen Dosisleistungen, zu vergleichen und dabei zu untersuchen, ob sich auch diese Messungen mit der vorliegenden Theorie erklären lassen. Diese Diskussion soll jedoch erst nach der Beschreibung der Temperaturabhängigkeitsexperimente durchgeführt werden, da sie die Kenntnis der Reaktionsgrößen A und B bei einer Temperatur von $T = 25^\circ \text{C}$ voraussetzt.

Aus der Bildungsgeschwindigkeit für die Salzsäure nach Abbildung 14 und der im System pro Zeiteinheit absorbierten Energie (Tabelle 1, Spalte 4) kann der Verlauf der Ausbeute $\frac{1}{f} \frac{dE}{dt}$ in Abhängigkeit von der Dosisleistung berechnet werden.

In Abbildung 15 ist für eine Temperatur von $T = 20^\circ \text{C}$ und eine Konzentration von $c = 150 \text{ gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung}$ der G-Wert (Anzahl der pro 100 eV absorbierten Energie gebildeten HCl-Moleküle) als Funktion der im System pro Zeiteinheit absorbierten Energie

(unterste Skala in Abbildung 14) dargestellt. Als Folge der Kettenreaktion ergaben sich für die Ausbeute sehr hohe Werte in der Größenordnung von 100 Molekülen HCl pro 100 eV absorbiertener Energie. Wie schon aus Gleichung (III, 22) zu entnehmen ist, steigt der G-Wert mit abnehmender Dosisleistung an und erreicht bei der Dosisleistung 0 nach Gleichung (III, 23) einen Grenzwert von 196 Molekülen HCl pro 100 eV absorbiertener Energie.

$$(III, 23) \quad \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\delta} \frac{dE}{dt} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{A}{\delta} \left[\sqrt{1 + B \delta_0} - 1 \right] = \frac{1}{2} A B \frac{\delta_0}{\delta}$$

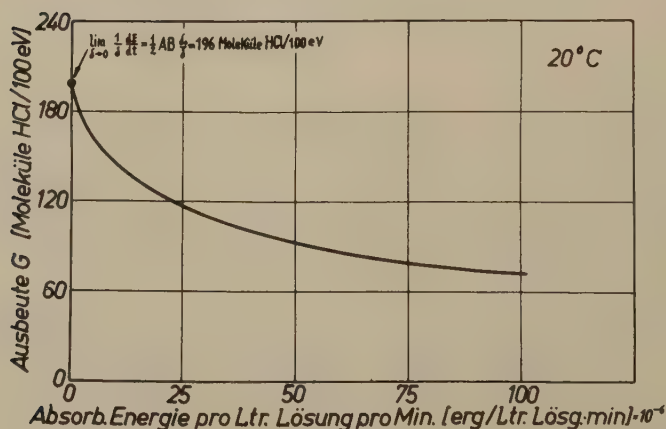


Abb. 15 Der G-Wert für die HCl-Bildung (Anzahl gebildeter HCl-Moleküle pro 100 eV absorbiertener Energie) als Funktion der im System pro Zeiteinheit absorbierten Energie ($c = 150$ gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung; $T = 20^\circ \text{C}$)

2. Messung und Interpretation der Anstiegs- und Abklingkurven der Reaktionsgeschwindigkeit während einer Impulsbestrahlung

Der zeitliche Verlauf der Widerstandsänderung unter Impulsbe-

strahlung wurde nach der im Kapitel B beschriebenen Methode oszillographiert und zur mathematischen Auswertung vom Bildschirm abphotographiert. Sofern der Leitwert G der Meßzelle für eine bestimmte Aufnahme bekannt ist, kann mit Hilfe der Eichkonstanten der Meßanordnung nach (III, 18) die einer gewissen Spannung entsprechende Leitwertänderung pro sec bzw. Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäure in $\mu\text{Mol HCl/sec}$ berechnet werden. Damit ist der Anschluß dieser Messungen an die Ergebnisse der kontinuierlichen Bestrahlungsversuche möglich. Ein Oszillogramm, das bei einer Temperatur von $T = 20^\circ \text{C}$ und einer Dosisleistung von 230 r/min aufgenommen wurde, zeigt die Abbildung 16

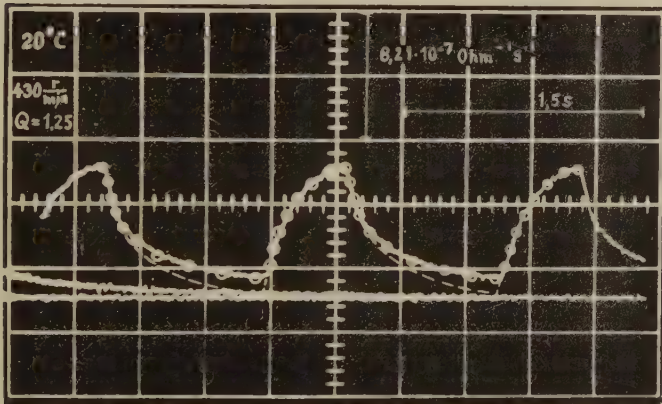


Abb. 16 Anstiegs- und Abklingkurven für die Geschwindigkeit der HCl-Bildung unter Impulsbestrahlung ($J = 230 \text{ r/min}$, $T = 20^\circ \text{C}$, $c = 150 \text{ gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung}$)

Anstiegskurven: ooooo theoretisch berechnete Werte (nach (III, 27))
 Abklingkurven : ooooo theoretisch berechnete Werte für rein bimolekulare Löschreaktion (nach (III, 34))
 ----- theoretisch berechnete Werte für bimolekulare und monomolekulare Löschreaktion (nach (III, 31))

Die Ordinate dieses Oszillogramms gibt ein Maß für die Leitwertänderung pro sec ($\text{Ohm}^{-1} \text{sec}^{-1}$), während die Abszisse die Zeitskala darstellt. Der aus den Eichkonstanten sowie der Eingangsempfindlichkeit des Oszillographen berechnete Ordinatenmaßstab ist in der Abbildung 16 angegeben.

Die theoretische Interpretation der Anstiegs- und Abklingkurven der Reaktionsgeschwindigkeit muß von der Lösung der Differentialgleichung (III, 20) ausgehen. Für den Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit dE/dt während der Strahlenimpulse gilt also die Gleichung:

$$(III, 20) \quad \frac{d^2 E}{dt^2} = k_2 K(c) \mathfrak{E}_0 - \frac{2 k_b}{k_2} \left(\frac{dE}{dt} \right)^2 - k_m \frac{dE}{dt}$$

$\mathfrak{E}_0$ stellt dabei die der Impulsdosisleistung entsprechende pro Zeiteinheit in Wasser absorbierte Energie dar. Wenn man den Nullpunkt der Zeitskala so wählt, daß für $t = 0$ gilt: $dE/dt = 0$, so ergibt sich die Lösung von (III, 20) als:

$$(III, 24) \quad \frac{dE}{dt} = \frac{2 k_2 K(c) \mathfrak{E}_0}{k_m + \sqrt{k_m^2 + 8 k_b K(c) \mathfrak{E}_0} \operatorname{ctnh} \frac{1}{2} \sqrt{k_m^2 + 8 k_b K(c) \mathfrak{E}_0} t}$$

Zwar klingt bei einer Bestrahlung mit periodischer Impulsfolge die Reaktionsgeschwindigkeit während der Impulspausen im allgemeinen nicht auf den Wert 0 ab, jedoch kann man die Anstiegskurve der Reaktionsgeschwindigkeit leicht auf den Wert 0 extrapolieren. Eine weitere Vereinfachung läßt sich erzielen, wenn man in (III, 24) den Endwert der Anstiegsfunktion $(dE/dt)_s$ einsetzt, der sich nach sehr langer Bestrahlungszeit einstellt und der dem stationären Wert der Reaktionsgeschwindigkeit bei kontinuierlicher Bestrahlung mit $\mathfrak{E}_0$ entspricht. Für $(dE/dt)_s$ gilt nach (III, 21):

$$(III, 21) \quad \left(\frac{dE}{dt} \right)_s = \frac{k_2 k_m}{4 k_b} \left[\sqrt{1 + \frac{8 k_b K(c) \mathfrak{E}_0}{k_m^2}} - 1 \right]$$

Hiermit erhält man für dE/dt :

$$(III, 25) \quad \frac{dE}{dt} = \left(\frac{dE}{dt} \right)_s \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{8k_b K(o) \delta_o}{k_m^2}}}{1 + \sqrt{1 + \frac{8k_b K(c) \delta_o}{k_m^2}} \operatorname{ctnh} \sqrt{k_m^2 + 8k_b K(o) \delta_o} \frac{t}{2}}$$

Unter Verwendung des in (II, 1) eingeführten Parameters Q , der das Verhältnis der bimolekularen zur monomolekularen Löschreaktion darstellt:

$$(III, 26) \quad Q = \frac{2 k_b}{k_2 k_m} \left(\frac{dE}{dt} \right)_s = \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{8 k_b K(c) \delta_o}{k_m^2}} - 1 \right]$$

ergibt sich für die Anstiegsfunktion die folgende endgültige Formulierung (III, 27):

$$(III, 27) \quad \frac{dE}{dt} = \left(\frac{dE}{dt} \right)_s \frac{2 + 2 Q}{1 + (1 + 2 Q) \operatorname{ctnh} \frac{k_m}{2} (2 Q + 1) t}$$

Die Größen $(dE/dt)_s$ und Q können bei bekannter Impulsdosisleistung J aus den Ergebnissen der kontinuierlichen Bestrahlungsversuche hergeleitet werden. Die aus der Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit berechneten Werte von Q und $(dE/dt)_s$ (in $\text{Ohm}^{-1} \text{sec}^{-1}$) sind in Abbildung A 7 für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Temperaturen als Funktion der Dosisleistung dargestellt. Zur Auswertung der obigen Gleichung (III, 27) fehlt dann lediglich noch die Größe k_m , die eine selbständige Aussage der Impulsexperimente mit der Dimension einer reziproken Zeit beinhaltet. Sie wird aus der Halbwertszeit der experimentell gefundenen Anstiegsfunktion $\mathcal{T}_{An}$ ermittelt. Für die Halbwertszeit ergibt sich aus (III, 27) die folgende Bedingung:

$$(III, 28) \quad \operatorname{ctnh}^{-1} \frac{3 + 4 Q}{1 + 2 Q} = \frac{k_m}{2} (2 Q + 1) \mathcal{T}_{An}$$

oder:

$$(III, 29) \quad k_m = \frac{1}{(2 Q + 1) \mathcal{T}_{An}} 2 \operatorname{ctnh}^{-1} \frac{3 + 4 Q}{1 + 2 Q}$$

Mit den Werten von Q , $(dE/dt)_s$ und k_m läßt sich nach (III, 27) die Anstiegsfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Der Vergleich einer berechneten Kurve, der ein Wert k_m von $k_m = 1,38 \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ zu Grunde gelegt wurde (Kreise in Abbildung 16) mit der entsprechenden oszillographierten Übergangskurve zeigt einen übereinstimmenden Verlauf.

Mit der Größe k_m ist die letzte bis jetzt noch fehlende Konstante in der Differentialgleichung (III, 20) bestimmt. Unter Verwendung der Ergebnisse aus den kontinuierlichen Bestrahlungsversuchen ($K(c) \cdot k_2/k_m$, $2 \cdot k_b/k_2 \cdot k_m$) ergeben sich bei $c = 150 \text{ gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung}$ und $T = 20^\circ \text{ C}$ die folgenden Werte für die einzelnen Reaktionsgrößen:

$$k_2 K(c) = 4,63 \cdot 10^{-4} \frac{\mu \text{ Mol HCl/Ltr min}}{\text{erg/Ltr H}_2\text{O min}} \cdot \frac{1}{\text{min}}$$

$$\text{bzw. } k_2 K(c)^* = 40,7 \frac{\mu \text{ Mol HCl/Ltr min}}{\text{r/min}} \cdot \frac{1}{\text{min}}$$

$$k_b/k_2 = 1,55 \text{ Ltr}/\mu \text{ Mol HCl}$$

$$k_m = 1,38 \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$$

Auf ähnliche Weise wie die Anstiegsfunktion kann auch die Abklingfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden. Sie ist eine Lösung der Differentialgleichung (III, 30):

$$(III, 30) \quad \frac{d^2 E}{dt^2} = - \frac{2 k_b}{k_2} \left(\frac{dE}{dt} \right)^2 - k_m \frac{dE}{dt}$$

Wenn wir wieder wie oben die Größen $(dE/dt)_s$ und Q als Parameter einführen, läßt sich die Abklingfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit in der folgenden Form darstellen:

$$(III, 31) \quad \frac{dE}{dt} = \left(\frac{dE}{dt} \right)_s \frac{1}{- Q + (1 + Q) e^{k_m t}}$$

Auch hier tritt als den Abklingvorgang charakterisierende Konstante die Größe k_m auf, die man aus der Halbwertszeit berechnen kann. Zwischen k_m und der Halbwertszeit der Abklingfunktion τ_{Ab} besteht der folgende Zusammenhang:

$$(III, 32) \quad k_m = \frac{1}{\tau_{Ab}} \ln \frac{2 + Q}{1 + Q}$$

Die nach (III, 32) aus den Abklingkurven berechnete Konstante k_m würde an sich innerhalb der Fehlergrenzen mit dem k_m aus den Anstiegskurven übereinstimmen ($k_m = 1,40 \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$). Die theoretische Analyse der Abklingkurven nach (III, 31) zeigt jedoch, daß die oszillographierten Kurven nicht durch den Ansatz (III, 30) wiedergegeben werden. In dem Oszillogramm der Abbildung 16 ist die mit Hilfe der Gleichung (III, 31) berechnete Abklingkurve gestrichelt eingezeichnet. Da eine Verformung der Impulse durch die elektronische Nachweisapparatur ausgeschlossen war, muß man aus der Diskrepanz zwischen experimentellen und theoretischem Kurvenverlauf schließen, daß für das Abklingen der Reaktionsgeschwindigkeit ein anderer Mechanismus gilt als für den Anstiegsvorgang bzw. daß die tatsächlichen kinetischen Verhältnisse doch komplizierter sind, als es der einfache Modellmechanismus nach (I, 31-36) vorsieht.

Formal konnten die experimentellen Abklingkurven durch Hyperbeln beschrieben werden (Kreise in Abb. 16). Diese Kurvenform wäre auch theoretisch zu erwarten, wenn die Differentialgleichung für den Abklingvorgang im Gegensatz zu (III, 30) folgendermaßen lauten würde:

$$(III, 33) \quad \frac{d^2 E}{dt^2} = - \frac{2 k_b'}{k_2} \left(\frac{dE}{dt} \right)^2$$

k_b' und k_2' haben in (III, 33) analoge Bedeutung wie die Größen k_b und k_2 in Gleichung (III, 20) und (III, 30). Die Lösung dieser Gleichung führt zu dem durch die Beziehung (III, 34) dargestellten Zusammenhang zwischen dE/dt und t :

$$(III, 34) \quad \frac{dE}{dt} = \left(\frac{dE}{dt} \right)_s \frac{1}{1 + \left(\frac{dE}{dt} \right)_s \frac{2k_b'}{k_2} t}$$

Versucht man formal die experimentellen Abklingkurven auf der Grundlage der Gleichung (III, 34) zu interpretieren (über die Bestimmung der Halbwertszeit), so findet man einen Quotienten k_b' / k_2' von:

$$\frac{k_b'}{k_2'} = 3,5 \text{ Ltr}/\mu\text{Mol HCl}$$

Das Fehlen einer monomolekularen Löschreaktion wird demnach in der formalen Betrachtungsweise durch eine scheinbar stärkere Beteiligung bimolekularer Löschreaktionen kompensiert (k_b/k_2 aus den stationären Messungen und den Anlaufkurven der Reaktionsgeschwindigkeit: $k_b/k_2 = 1,55 \text{ Ltr}/\mu\text{Mol HCl}$). Impulsversuche mit verschiedenen Dosisleistungen ergaben, daß innerhalb der Fehlergrenzen sowohl k_m als auch k_b'/k_2' unabhängig sind von der Dosisleistung. Wählt man bei den Impulsbestrahlungen die Impulsfolgefrequenz so niedrig, daß während der Strahlenimpulse praktisch der stationäre Wert der Reaktionsgeschwindigkeit $(dE/dt)_s$ erreicht wird, so kann man mit der vorliegenden Untersuchungsmethode neben dem Verlauf der Anstiegs- und Abklingkurven auch die Dosisleistungsabhängigkeit des stationären Wertes der Reaktionsgeschwindigkeit untersuchen (Gleichung (III, 22)). Dieses Verfahren ist mit einem wesentlich geringeren Zeitaufwand verbunden als die Messung dieser Größe unter kontinuierlicher Bestrahlung (Kapitel C, 1), bei der für jeden Punkt der Dosisleistungskurve eine ganze Dosis-Effekt-Kurve aufgenommen werden muß.

Unter der Voraussetzung, daß der Endwert der Anstiegskurven unter Bestrahlung erreicht wird, gibt die Maximalamplitude der oszillographierten Kurven ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand $(dE/dt)_s$ bei der Dosisleistung J an. In der Abbildung 17 sind Beispiele für Übergangsfunktionen bei verschiedenen Dosisleistungen dargestellt, die bei einer sehr niedrigen Impulsfolgefrequenz (0,33 Hz) aufgenommen wurden. Die theoretische Analyse der Kurven ergab sowohl bezüglich der Kurvenverläufe als auch bezüglich der Werte von k_m bzw. k_b'/k_2' dieselben Resultate wie

sie oben geschildert sind. In Abbildung 17 wurden der Übersichtlichkeit halber nur die abweichenden Kurven eingetragen, die sich bei dem Versuch ergaben, die Abklingkurven gemäß (III, 30) zu interpretieren. Bei Zugrundelegung der Gleichungen (III, 27) bzw. (III, 34) erzielt man jedoch eine genau so gute Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentellem Kurvenverlauf, wie bei dem in Abbildung 16 als Beispiel dargestellten Oszillogramm.

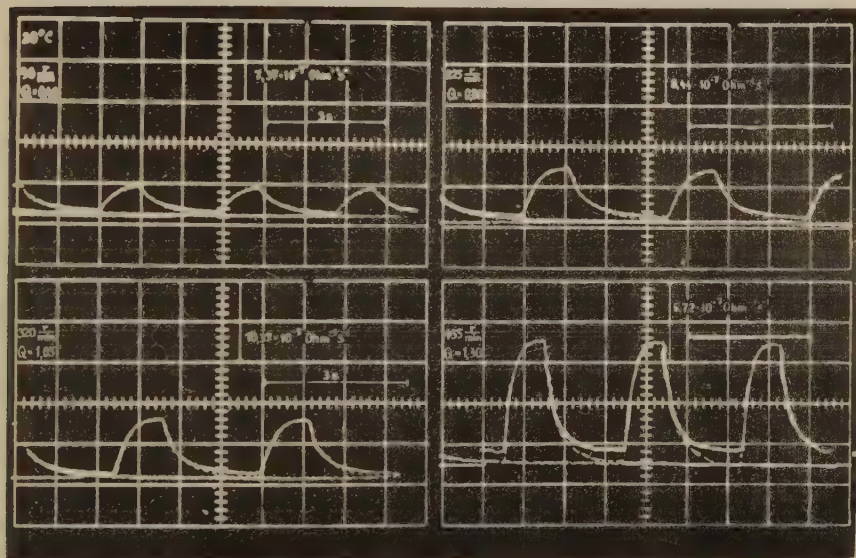


Abb. 17— Anlauf- und Abklingkurven für die Geschwindigkeit der HCl-Bildung unter Impulsbestrahlung bei verschiedenen Dosisleistungen und kleiner Impulsfrequenz ($f = 0,33 \text{ Hz}$, $T = 20^\circ \text{ C}$, $c = 150 \text{ gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung}$)

Die Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde auch nach diesem Verfahren an Hand sehr vieler Oszillographenaufnahmen gemessen und mit den früheren Ergebnissen (Abb.14) verglichen. Das Resultat kann man aus der Abbildung 18 entnehmen,

in der neben den theoretisch und experimentell gesicherten Kurven aus den kontinuierlichen Bestrahlungsversuchen bei 20°C und 30°C die entsprechenden Werte aus den Impulsexperimenten eingezeichnet sind. Die Werte, die aus den in der Abbildung 17 wiedergegebenen Oszillogrammen stammen, sind besonders gekennzeichnet ($\otimes$). Die gute Übereinstimmung dieser nach verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnisse stützt sowohl die theoretische Interpretation des Mechanismus' nach (III, 22) und (III, 27) als auch die Meßmethode für die Darstellung der nichtstationären Vorgänge.

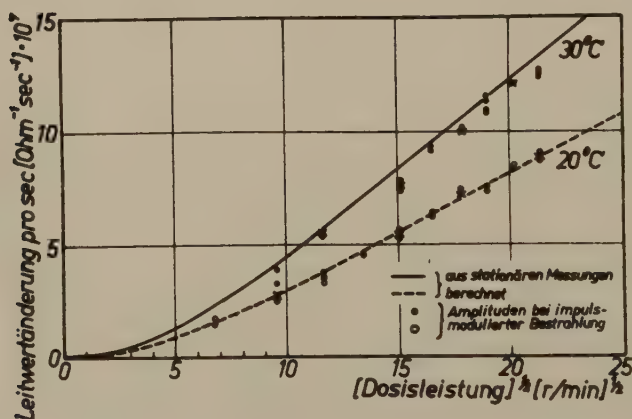


Abb. 18 Vergleich der Dosisleistungsabhängigkeit von $(dE/dt)_s$ aus den Maximalamplituden der nichtstationären Vorgänge (ooo bzw. ...) und aus den Kurven für die Leitfähigkeitsänderung unter kontinuierlicher Bestrahlung (durchgezogene Kurven). (Die aus den in der Abbildung 17 wiedergegebenen Oszillogramme herührenden Werte für $T = 20^{\circ}\text{C}$ sind durch Kreuze hervorgehoben).

3. Messung und Interpretation der Frequenz-Effekt-Kurve

Neben der direkten Beobachtung der nichtstationären Vorgänge (Anlauf- und Abklingvorgänge) kann auch die Messung der Frequenz-Effekt-Kurve (Teil III, Kapitel B) für die Ermittlung der Reaktionsgröße k_m herangezogen werden. Zur Ermittlung der Frequenz-Effekt-Kurve fand der bereits für die Messungen unter kontinuierlicher Bestrahlung benutzte Teil der Nachweisapparatur Verwendung (vgl. Abb. 11). Bei den Versuchen mit impulsmodulierter Strahlung wurde die Brücke in gleichen Zeitabständen mit der Länge mehrerer Impulsperioden abgeglichen und aus den Leitwerten die Dosis-Effekt-Kurve für die über mehrere Impulsperioden gemittelte Leitfähigkeitserhöhung bzw. HCl-Bildung berechnet.

Die Messung der Dosis-Effekt-Kurven erfolgte bei gleichbleibender mittlerer Dosisleistung und Impulsdosisleistung für verschiedene Impulsfolgefrequenzen in einem Frequenzbereich zwischen 2 Hz und 0,05 Hz (entsprechend Impulszeiten von 166 msec bis 6 sec). Aus den Steigungen der einzelnen Kurven wurde die Frequenzabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. Da die Dispersion der Reaktionsgeschwindigkeit bei Veränderung der Impulsfrequenz sehr empfindlich ist gegenüber kleinsten Schwankungen der mittleren Dosisleistung, muß die Konstanz der Dosisleistung während der ganzen Versuchsreihe aufs genaueste überwacht werden (s. Meßanordnung mit Monitorkammer in Abb. 9). Um gleichbleibende Empfindlichkeit während einer jeden Versuchsreihe zu gewährleisten, wurde außerdem vor und nach jeder Gruppe von Versuchen, die dem hochfrequenten Grenzwert der Frequenz-Effekt-Kurve entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit bei kontinuierlicher Bestrahlung mit der mittleren Dosisleistung J überprüft. Die Ergebnisse einer Meßreihe bei einer mittleren Dosisleistung J von $J = 150$ r/min sind in Abbildung 19 als Funktion der Impulszeiten dargestellt. An der Ordinate ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Impulsdauer t_p ($(dE/dt)_{t_p}$) zu dem Grenzwert der Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr großer Impulsdauer t_{po} ($(dE/dt)_{t_{po}}$) aufgetragen. Die eingezeichneten Punkte stellen Mittelwerte aus mindestens fünf Messungen

der Dosis-Effekt-Kurven dar. Die entsprechenden Fehlergrenzen (mittlere Abweichungen) sind durch Querstriche angedeutet.

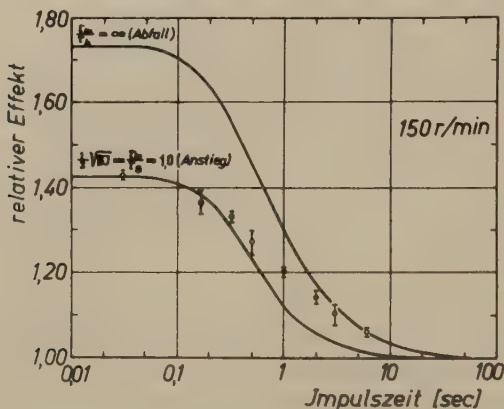


Abb. 19 Theoretische Frequenz-Effekt-Kurven für $\tau_m/\tau_b = 1,0$ ($k_m = 1,38 \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$; $\tau_m = 435 \text{ msec}$) und für $\tau_m/\tau_b = \infty$ ($\tau_b = 310 \text{ msec}$) sowie die experimentell bei der Impulsbestrahlung von Chloralhydratlösungen ($J = 150 \text{ r/min}$, $T = 20^\circ \text{ C}$, $c = 150 \text{ gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung}$) gefundenen Werte

Die ausgezogenen Kurven in der Abbildung 19 ergaben sich auf Grund theoretischer Überlegungen, bei denen die Ergebnisse der bisherigen Messungen am Chloralhydrat - in Form des Quotienten τ_m/τ_b und des Wertes von k_m - sowie die Experimente mit der elektrischen Analogieschaltung (Teil II, Kapitel B) benutzt wurden. Bereits früher konnte gezeigt werden, daß die Form der Frequenz-Effekt-Kurve und insbesondere die Höhe der Dispersion bei vorgegebenem Tastverhältnis durch den Quotienten der beiden Zeitkonstanten für die monomolekulare und die bimolekulare Löschreaktion τ_m/τ_b bzw. den vorn definierten Q-Wert bestimmt wird (vgl. Gleichung (II, 22)).

Die Lage des Dispersionsgebietes selbst folgt dann aus einer der beiden Zeitkonstanten.

Die Diskussion in den vorhergehenden Kapiteln ergab den folgenden Zusammenhang zwischen dem Quotienten τ_m/τ_b und dem Q-Wert:

$$(II, 22) \quad \frac{\tau_m}{\tau_b} = \frac{\sqrt{2 k_b K(c) \delta_0}}{k_m} = \frac{1}{2} \sqrt{(2Q + 1)^2 - 1}$$

Wenn man Q durch die Dosisleistung J und die oben eingeführte Hilfsgröße B^* (III, 22) ersetzt, erhält man für den Quotienten τ_m/τ_b als Funktion von B^* und J (III, 35):

$$(III, 35) \quad \frac{\tau_m}{\tau_b} = \frac{1}{2} \sqrt{B^* J}$$

Mit $B^* = 0,026 \text{ min/r}$ und $J = 150 \text{ r/min}$ resultiert aus (III, 35) der folgende Wert für τ_m/τ_b bzw. Q:

$$\frac{\tau_m}{\tau_b} = 1,0 \quad Q = 0,62$$

Diese Größe τ_m/τ_b gilt für den Reaktionsablauf unter Bestrahlung, also auch für den Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit unter Impulsbestrahlung. Aus der Analyse der Abklingfunktion konnten wir jedoch entnehmen, daß in den Pausenzeiten die Form der Abklingkurven von dem theoretischen Verlauf nach (III, 31) abweicht. (vgl. Abb. 16). Dies führte zu der Folgerung, daß der Mechanismus (III, 20) zur Beschreibung der Reaktion während der Pausenzeiten modifiziert werden muß und zur formalen Beschreibung der Kurven durch (III, 33-34).

Für die Interpretation des über mehrere Impulsperioden gemittelten Effektes einer ultrafraktionierten Bestrahlung können die nach (III, 35) berechneten Werte von τ_m/τ_b also nur in dem Frequenzbereich maßgebend sein, in dem die Abklingfunktionen praktisch keinen Einfluß mehr auf den mittleren Effekt ausüben. Dies trifft für den hochfrequenten und den niederfrequenten Grenzwert der Frequenz-Effekt-Kurve zu, da hier der Effekt durch stationäre Zustände bestimmt wird, in denen sich das System während einer ganzen Periode

bzw. während Impuls- und Pausendauer befindet. Im Dispersionsgebiet muß sich demgegenüber auf Grund der besonderen Form der Abklingfunktion eine Abweichung der experimentellen Werte von der theoretischen Frequenz-Effekt-Kurve für $\tau_m/\tau_b = 1,0$ bemerkbar machen. In der Abbildung 19 wurde deshalb noch eine zweite theoretische Kurve eingezeichnet, bei der das Verhältnis der Zeitkonstanten aus den Abklingkurven zu Grunde gelegt wurden. Wegen des Fehlens eines monomolekularen Anteils in (III, 33) gilt für die Abklingkurve $\tau'_m/\tau'_b \gg \infty$.

Von den experimentellen Werten müssen wir erwarten, daß sie an den beiden Grenzwerten mit dem Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurve für $\tau_m/\tau_b = 1,0$ übereinstimmen, daß sie aber im Dispersionsbereich zwischen den beiden Kurven für $\tau_m/\tau_b = 1,0$ und für $\tau'_m/\tau'_b \gg \infty$ liegen.

Neben dem Quotienten τ_m/τ_b , der den relativen Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurve bestimmt, enthält die experimentell gewonnene Kurve als wesentliche Aussage auch die Absolutwerte von τ_m und τ_b , die aus der theoretischen Interpretation des Kurvenverlaufs abzuleiten sind. Da auf Grund des im (Teil III, Kapitel B) beschriebenen Verfahrens der Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurve für ein bestimmtes Tastverhältnis $1 : x$ und einen Quotienten τ_m/τ_b als bekannt vorauszusetzen ist, kann zur Bestimmung von τ_m und τ_b der folgende einfache Weg beschritten werden: Man bringt die experimentell gefundenen Werte für die Frequenz-Effekt-Kurve mit der theoretischen Kurve, der das gleiche τ_m/τ_b zu Grunde liegt, zur Deckung und bestimmt durch Vergleich der Abszissen den Eichfaktor C für den Abszissenmaßstab der theoretischen Kurve. Nach den Entsprechungen (II, 25) gelten dann die folgenden Beziehungen:

$$(II, 25) \quad \tau_m = \frac{1}{k_m} = R_2 C \quad \text{und} \quad \tau_b = \sqrt{\frac{R_1}{\tau U_o}}$$

Unter Verwendung der Konstanten U_o , τ , R_1 und R_2 kann man daraus die Zeitkonstante τ_m oder τ_b berechnen.

Im vorliegenden Fall führten jedoch bereits die wesentlich genaueren Messungen unter nichtstationären Bedingungen (Anlauf- und Abkling-

funktionen) zur Bestimmung von τ_m . Da außerdem wegen der unterschiedlichen Kurvenverläufe bei den Anlauf- und Abklingvorgängen ein modifizierter Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurve zu erwarten war, sind wir hier den umgekehrten Weg gegangen. Aus dem bekannten Wert von $k_m = 1/\tau_m = 1,38 \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$, der einem τ_m von $\tau_m = 435 \text{ msec}$ entspricht, wurde nach (II, 25) die Eichgröße C berechnet und die Abszisse der theoretischen Kurve ($\tau_m/\tau_b = 1,0$ Tastverhältnis 1 : 3) geeicht. Für die zweite Kurve mit $\tau_m'/\tau_b' \rightarrow \infty$ (Abklingkurven) ergab sich der Eichfaktor C mit Hilfe der Zeitkonstanten τ_b' , die man nach (III, 34) aus dem bekannten Wert von $2k_b'/k_2' = 7,0 \text{ Ltr./}\mu\text{mol HCl}$ berechnen kann. Für τ_b' gilt danach die folgende Beziehung (vgl. III, 34):

$$(III, 36) \quad \tau_b' = \frac{1}{(dE/dt)_s} \cdot \frac{k_2'}{2 k_b'} \sim 310 \text{ msec}$$

Nachdem die Zeitachse der theoretischen Frequenz-Effekt-Kurven geeicht war, wurden sie mit den experimentell gefundenen Werten verglichen (Abb. 19). Es zeigt sich dabei, daß die Messungen im Rahmen der Abweichungen auf Grund des verschiedenartigen Verlaufs von Anstiegs- und Abklingfunktion recht gut mit den theoretischen Kurven übereinstimmen. Da die Zeitkonstanten bei der Herleitung der theoretischen Kurven (τ_m bzw. τ_b') nach einer ganz anderen Meßmethode aus den Übergangsfunktionen gewonnen wurden, bildet diese Übereinstimmung eine wesentliche Stütze für die Richtigkeit der nach den beiden Verfahren gemessenen Zeitkonstanten.

Kapitel D
=====

Untersuchung des Reaktionsablaufs in Abhängigkeit von der
Temperatur zwischen 12° C und 50° C

1. Ergebnisse der kontinuierlichen Bestrahlungsversuche

Durch die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 12° C, 30°, 40° und 50° C in Abhängigkeit von der Dosisleistung sollte zunächst die Gültigkeit des im vorhergehenden Kapitel besprochenen Reaktionsmechanismus' auch in diesem größeren Temperaturbereich bestätigt werden. Weiterhin war geplant, die vorliegenden Experimente unter kontinuierlicher Bestrahlung quantitativ mit den Messungen von FREEMAN, VAN CLEAVE und SPINKS (5, 6) zu vergleichen. Da sich diese Untersuchungen auf eine Temperatur von $T = 25^{\circ}\text{C}$ beziehen, wurden dazu auf Grund der Versuche bei Temperaturen zwischen 12° C und 50° C die Werte der Reaktionskonstanten für $T = 25^{\circ}\text{C}$ nach der Arrhenius-Gleichung interpoliert. Mit diesen Konstanten konnte sodann nach Gleichung (III, 22) die Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei 25° C konstruiert werden.

Das Verhalten der Reaktionskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben. Hiernach gilt zwischen der Reaktionskonstanten k bei der Temperatur T , der Aktivierungsenergie E und der Temperatur T der folgende Zusammenhang:

$$(III, 37) \quad k(T) = k_0 e^{-E/RT}$$

Unter der Voraussetzung, daß die oben betrachtete Reaktion durch den einfachen Modellmechanismus nach (I, 31-39) beschrieben wird, und die dort eingeführten Reaktionsgrößen nicht kompliziertere Funktionen anderer Reaktionskonstanten sind, muß sich die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktionsgrößen nach (III, 37) beschreiben lassen.

Bei einem Produkt bzw. Quotienten von Reaktionskonstanten (vgl. die Größen A, B) gibt die im Exponenten von (III, 37) auftretende Größe E die Summe bzw. Differenz der entsprechenden Aktivierungsenergien an. Zwar kann auf Grund der Gültigkeit der Gleichung (III, 37) nicht ausgeschlossen werden, daß die eingeführten "Reaktionskonstanten" nicht doch Funktionen in einem komplizierten Reaktionsschema darstellen, ihre Anwendbarkeit stellt aber zumindest eine Stütze für den postulierten Reaktionsmechanismus dar. Auch bei den Temperaturversuchen wurde zunächst die Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in einem großen Dosisleistungsbereich (zwischen 2 r/min und 625 r/min) gemessen. In den Abbildungen A 8 und A 9 ist die Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäure als Funktion der Dosisleistung dargestellt, wie sie sich unter kontinuierlicher Bestrahlung bei Temperaturen von 12° C, 30° C, 40° C und 50° C ergab. Analog zu der entsprechenden Kurve für 20° C (s. Abb. 14) entspricht auch hier jedem eingezeichneten Meßpunkt für die Reaktionsgeschwindigkeit eine ganze Dosis-Effekt-Kurve. Die durchgezogenen Kurven in den Abbildungen A 8 und A 9 wurden unter den bereits früher ausführlich dargelegten Annahmen theoretisch berechnet.

Für die Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des diesen Diskussionen zu Grunde liegenden Mechanismus' gilt nach (III, 22) die folgende Formel:

$$(III, 22) \quad \left(\frac{dE}{dt}\right)_s = A \left[\sqrt{1 + B \cdot J} - 1 \right] = A \left[\sqrt{1 + B \cdot J} - 1 \right]$$

A und B bzw. B^* sind dabei Terme von Reaktionskonstanten (vgl. (III, 21)). Die folgende Tabelle 2 zeigt die Werte von A und B bzw. B^* , die sich bei der Interpretation der Messungen zwischen 12° C und 50° C ergaben.

In Abbildung 20 sind die Ergebnisse nochmals graphisch zusammengefaßt. Der Übersichtlichkeit halber wurden dort nur die mit Hilfe der Werte in Tabelle 2 nach (III, 22) berechneten Kurven eingezeichnet. Über die Übereinstimmung zwischen den experimentellen

und den theoretischen Kurven orientieren die Abbildungen A 8 und A 9.

$T [^{\circ}\text{C}]$	$A [\text{mmol HCl/Ltr.min}]$	$B^* [\text{min/s}]$	$B [\text{Ltr H}_2\text{O.min/erg}]$
12°	16,0	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$3,41 \cdot 10^{-7}$
20°	22,6	$2,60 \cdot 10^{-2}$	$2,96 \cdot 10^{-7}$
30°	33,0	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-7}$
40°	51,4	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-7}$
50°	77,0	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 2 Die Reaktionsgrößen A ($= k_2 k_m / 4 k_b$) und B ($= 8 k_b K(a) / k_m^2$) bzw. B^* für verschiedene Temperaturen zwischen 12° C und 50° C

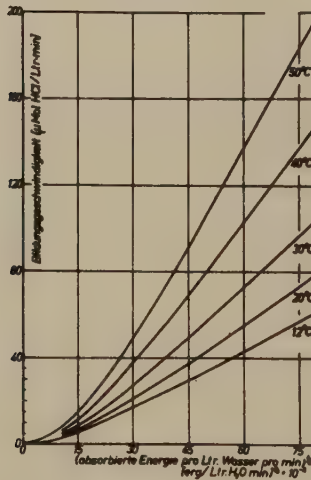


Abb. 20 Die Geschwindigkeit der HCl-Bildung als Funktion der in einem Liter Wasser pro Zeiteinheit absorbierten Energie für verschiedene Temperaturen zwischen 12° C und 50° C (vgl. Abb. A 8 u. A 9)

Trägt man den Logarithmus von A bzw. B gegen $1/T$ auf, so muß sich nach der Gleichung von Arrhenius (III, 37) eine Gerade ergeben, deren Steigung ein Maß für die Aktivierungsenergien angibt. In der Abbildung 21 ist dies für die hier gewonnenen Werte von A und B durchgeführt. Es zeigte sich, daß in dem untersuchten Temperaturbereich die Temperaturabhängigkeit von A und B recht gut nach (III, 37) interpretiert werden kann.

Wenn wir die Aktivierungsenergien für eine bestimmte Reaktion mit demselben Index bezeichnen wie die entsprechenden Reaktionskonstanten (E_m entspricht also der Reaktion mit der Konstanten k_m), so gilt für die aus der Temperaturabhängigkeit von A gefundene Aktivierungsenergie E_A nach (III, 21-22):

$$(III, 38) \quad E_A = E_2 + E_m - E_b$$

und für E_B

$$(III, 39) \quad E_B = E_b - 2 E_m$$

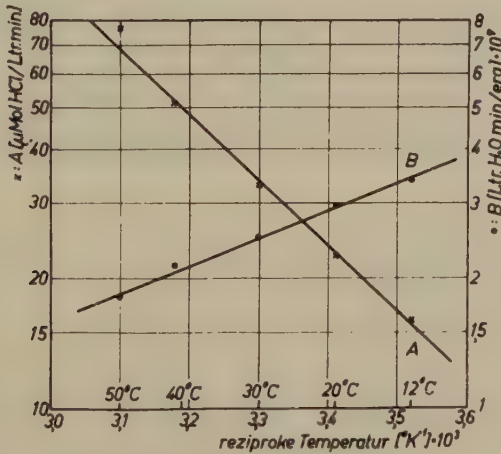


Abb. 21 Die Größen A ($=k_2 k_m / 4 k_b$) und B ($= 8 k_b K(c) / k_m^2$) als Funktionen der Temperatur. (Ordinate: A bzw. B logarithmisch; Abszisse: reziproke Temperatur in $[^\circ K]^{-1}$).

E_A und E_B ergaben sich aus Abbildung 21 zu:

$$E_A = 7,0 \text{ kcal/grad Mol}$$

$$- E_B = 2,9 \text{ kcal/grad Mol}$$

2. Ergebnisse der Impulsbestrahlungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 12° C und 50° C

Wie wir bereits aus den Untersuchungen bei 20° C entnehmen konnten, setzt die Bestimmung aller Konstanten in Gleichung (III, 20) voraus, daß neben den Größen A und B aus den kontinuierlichen Bestrahlungsversuchen noch eine dritte Größe k_m bekannt ist, welche die Dimension einer reziproken Zeit hat und die aus Impulsexperimenten gewonnen werden kann. Zur vollständigen Ermittlung der Reaktionsgrößen im Temperaturbereich zwischen 12° C und 50° C war es daher nötig, analog zu den Messungen bei kontinuierlicher Bestrahlung, auch die entsprechenden Versuche mit impulsmodulierter Strahlung durchzuführen.

Die experimentelle Methode und das Verfahren der Auswertung schloß sich bei diesen Versuchen an die bereits früher beschriebenen Experimente mit impulsmodulierter Strahlung bei 20° C an. Die q -Werte sowie die Werte von $(dE/dt)_s$ für die Interpretation der Anlauf- und Abklingkurven zwischen 12° C und 50° C wurden der Abbildung A 7 entnommen.

Abbildung 22 gibt eine Zusammenstellung von Oszillogrammen der Anlauf- und Abklingkurven bei einer Dosisleistung $J = 230 \text{ r/min}$ und Temperaturen von 12° C , 30° C , 40° C und 50° C wieder. Die Anstiegskurven der Reaktionsgeschwindigkeit stimmen gut mit dem theoretischen Verlauf überein, der durch die Gleichung (III, 27) gegeben ist. Die gerechneten Kurven sind in Abbildung 22 nicht eingezeichnet, da sie praktisch keine Abweichung von den Oszillogrammen erkennen lassen. Für die Impulspausen, in denen gemäß dem hier vorausgesetzten Modell die Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichung (III, 31) folgen müßte, ergab sich auch im gesamten vorliegenden

Temperaturbereich die bereits vorn für die Impulsmessungen bei 20° C geschilderte Diskrepanz zwischen den oszillographierten Kurven und dem theoretischen Verlauf (vgl. die in Abb. 22 gestrichelt eingezeichneten Kurven). Während die Interpretation unter Annahme einer bimolekularen und monomolekularen Löschreaktion zu keiner befriedigenden Übereinstimmung führt, lassen sich die Abklingkurven recht gut durch Hyperbeln beschreiben (vgl. (III, 34)).

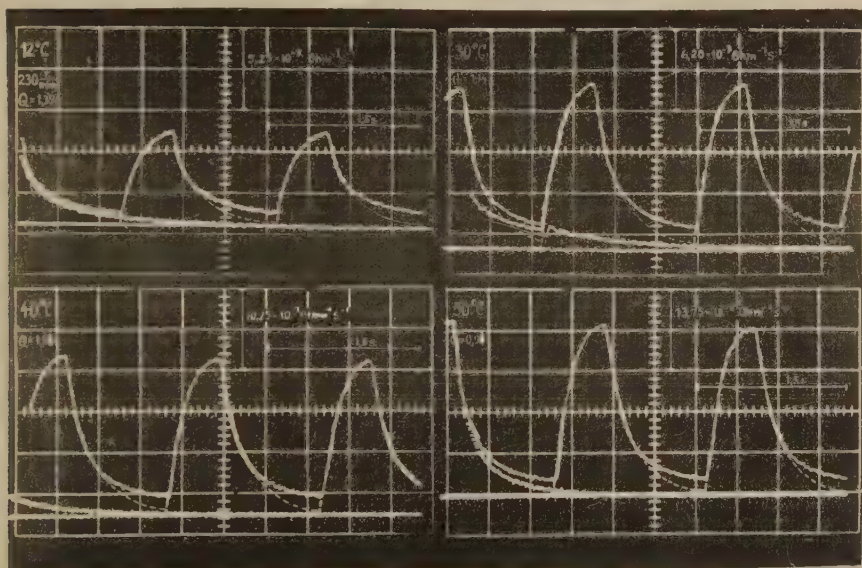


Abb. 22 — Oszillogramme der nichtstationären Vorgänge bei der impulsbestrahlung von Chloralhydratlösungen bei verschiedenen Temperaturen. (Ordinate: Leitwertänderung pro sec; Abszisse: Zeit; ----- : theoretische Kurven nach (III, 31))

Als Ergebnis dieser Experimente sind in Tabelle 3 die Mittelwerte von k_m und $2k_b/k_2$ aus sehr vielen Oszillogrammen für die verschiedenen untersuchten Temperaturen dargestellt. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit dieser Größen nach der Gleichung von

Arrhenius (s. Abb. 23) gibt die entsprechenden Aktivierungsenergien E_m und $(E_b - E_2)$. Für E_m und $(E_b - E_2)$ wurden aus der Abbildung 23 die folgenden Werte errechnet:

$$E_m = 1,6 \text{ kcal/grad Mol}$$

$$E_b - E_2 = - 5,4 \text{ kcal/grad Mol}$$

T [°C]	k_m [min ⁻¹]	$2 k_b/k_2$ [Ltr./μMol HCl]
12°	$1,28 \cdot 10^2$	4,00
20°	$1,38 \cdot 10^2$	3,10
30°	$1,44 \cdot 10^2$	2,18
40°	$1,68 \cdot 10^2$	1,63
50°	$1,75 \cdot 10^2$	1,23

Tabelle 3 Die Reaktionsgrößen k_m und $2 k_b/k_2$ für verschiedene Temperaturen zwischen 12° C und 50° C

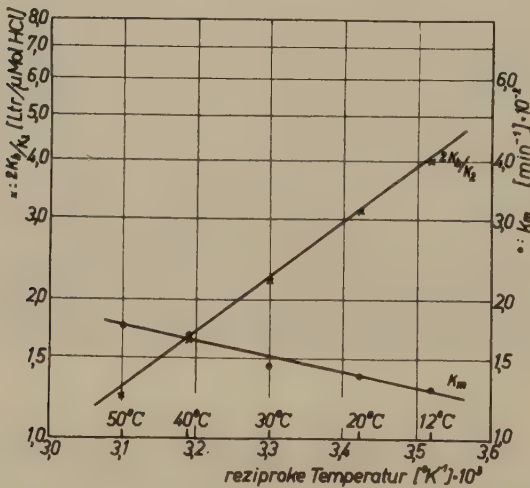


Abb. 23 k_m und $2 k_b/k_2$ als Funktion der Temperatur in einem Temperaturbereich zwischen 12° C und 50° C.
(Abszisse: reziproke Temperatur in [°K⁻¹]; Ordinate: $2 k_b/k_2$ bzw. k_m logarithmisch)

Die Interpretation der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgrößen A, B und k_m liefert ein System von drei linearen Gleichungen für die Bestimmung der Aktivierungsenergien E_m , E_b und E_2 , die den einzelnen Reaktionsschritten (I, 31-34) in der Kettenreaktion zuzuordnen sind. Unter der plausiblen Annahme, daß die Bildungsreaktion für die Kettenträger (I, 31) und damit auch die Reaktionsgröße $K_{(c)}$ temperaturunabhängig ist, stehen auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse für die Berechnung von E_m , E_b und E_2 die folgenden Beziehungen zur Verfügung:

$$E_m = 1,6 \text{ kcal/grad Mol}$$

(III, 39)

$$E_B = E_b - 2 E_m = 2,9 \text{ kcal/grad Mol}$$

(III, 38)

$$E_A = E_2 + E_m - E_b = 7,0 \text{ kcal/grad Mol}$$

Daraus resultiert für die Aktivierungsenergien E_m , E_b und E_2 :

$$E_m = 1,6 \text{ kcal/grad Mol}$$

$$E_b = 0,3 \text{ kcal/grad Mol}$$

$$E_2 = 5,7 \text{ kcal/grad Mol}$$

Erwartungsgemäß ergibt sich für die bimolekulare Löschreaktion der Kettenträger (I, 34) die kleinste Aktivierungsenergie ($E_b = 0,3 \text{ kcal/grad Mol}$). Die Aktivierungsenergie für die HCl-Bildung (I, 32) ist wesentlich größer als die Energien für die Löschreaktionen ($E_2 = 5,7 \text{ kcal/grad Mol}$).

3. Quantitativer Vergleich der Resultate mit den Ergebnissen anderer Autoren

Zum quantitativen Vergleich der vorliegenden Messungen mit den Ergebnissen von FREEMAN, VAN CLEAVE und SPINKS (5) sowie von ANDREWS und SHORE (2), die sich auf eine Temperatur von 25° C be-

ziehen, wurden zunächst aus der Temperaturabhängigkeit der Größen A und B nach Abbildung 21 die für eine Temperatur von 25° C interpolierten Werte von A und B* ermittelt. Daraus konnte theoretisch nach (III, 22) die Kurve für die Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden, wie sie auf Grund unserer Messungen und deren Interpretation für eine Temperatur von 25° C zu erwarten ist. Der theoretischen Dosisleistungsabhängigkeitskurve wurden die folgenden Werte von A und B* zu Grunde gelegt:

$$A = 27,5 \text{ } \mu\text{Mol HCl/Ltr. min}$$

$$B^* = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ min/r}$$

Bei dem Vergleich dieser Kurve mit den Ergebnissen von FREEMAN, VAN CLEAVE und SPINKS (5) war allerdings zu berücksichtigen, daß sich deren Messungen nicht auf die HCl-Bildung, sondern auf die gesamte Säure-Bildung beziehen. Nach Angaben von ANDREWS und SHORE (Tabelle 1 in (2)) ist das mittlere Verhältnis von gesamter, gebildeter Säure zu Salzsäure 1,3 (aus Titration und Leitfähigkeitsmessung bestimmt). Es wurden deshalb alle Meßergebnisse von FREEMAN, VAN CLEAVE und SPINKS (Abb. 6 in (5)) zunächst durch 1,3 dividiert, bevor sie mit unserer berechneten Kurve verglichen wurden.

Abbildung 24 zeigt die Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für die HCl-Bildung bei 25° C auf Grund unserer Versuche im Vergleich zu den Meßergebnissen von ANDREWS und SHORE sowie von FREEMAN und Mitarbeitern. Die gute Übereinstimmung der Meßwerte dieser Autoren mit der theoretisch ermittelten Dosisleistungsabhängigkeitskurve im ganzen untersuchten Dosisleistungsbereich erlaubt den Schluß, daß die hier vorgetragene reaktionskinetische Deutung auch auf die Versuche nach (2) und (5) angewandt werden kann. Die vorliegende Interpretation hat den Vorteil, daß sie die Meßergebnisse in einem größeren Dosisleistungsbereich beschreibt als das Modell von FREEMAN und Mitarbeitern. Diese Autoren nehmen bei kleinen Dosisleistungen eine reaktionskinetisch nur

sehr schwer deutbare logarithmische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Dosisleistung an.

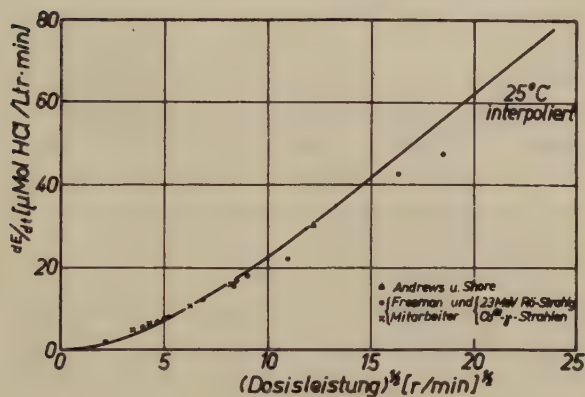


Abb. 24

Vergleich einer auf Grund der hier vorgetragenen Resultate theoretisch berechneten Kurve für die Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei 25° C ($A = 27,5 \mu\text{Mol HCl/Ltr. min}$, $B^* = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ min/r}$) mit entsprechenden Messungen von FREEMAN und Mitarbeitern (Abb. 6 in (5)) und von ANDREWS und SHORE (2)

Kapitel E

=====

Untersuchung des Reaktionsablaufs in Abhängigkeit von der Chloralhydrat-Konzentration

1. Ergebnisse der Versuche unter kontinuierlicher Bestrahlung

Als charakteristische Größen bei der Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand $(dE/dt)_s$ wurden in Gleichung (III, 22) die beiden Parameter A und B (bzw. B^*) eingeführt. Das Verhalten dieser Größen in Abhängigkeit von der Konzentration der bestrahlten Chloralhydratlösung soll im folgenden Kapitel diskutiert werden.

Nach (III, 21-22) hängen A und B folgendermaßen mit den Reaktionsgrößen $K(c)$, k_m , k_b und k_2 zusammen:

$$(III, 21a) \quad A = \frac{k_2 k_m}{4 k_b}$$

$$(III, 21b) \quad B = \frac{8 k_b K(c)}{k_m^2}$$

Die Reaktionsgrößen k_m , k_b usw. sind dabei so definiert, daß sie außer den Reaktionskonstanten auch noch die Konzentration einzelner nicht identifizierter Reaktionspartner enthalten (vgl. (I, 31-34) und (III, 20)). Die Konzentrationsabhängigkeit der Größe A gibt deshalb nach (III, 21a) Aufschluß darüber, ob bei der monomolekularen Löschreaktion der Kettenträger (I, 34) oder bei der zum Effekt führenden Reaktion (I, 32) ein von der Chloralhydrat-Konzentration abhängiger Reaktionspartner beteiligt ist. B (III, 21b) enthält als charakteristischen Bestandteil die Ausbeutefunktion $K(c)$, welche nach (III, 19) die verschiedene Wirkungsweise der am Chloralhydrat und am Wasser absorbierten Energie beschreibt. Da die Abhängigkeit dieser beiden Energieanteile von der Chloralhydrat-Konzentration auf Grund der physikalischen Eigenschaften von gelöstem Stoff und Lösungsmittel bekannt ist (Tabelle 1), können aus der

Konzentrationsabhängigkeit der Größe B die Ausbeuten k_1^i und k_1^d (vgl. (III, 19)) berechnet werden.

Auch bei den jetzt zu schildernden Untersuchungen mußten zunächst an Lösungen verschiedener Konzentrationen - 150 gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung (ca. 0,9 molar) bis 0,165 gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung (0,001 molar) - die Dosiseffektkurven in einem größeren Dosisleistungsbereich (zwischen 2 r/min und 625 r/min) gemessen werden. Aus diesen ergibt sich nach der früher ausführlich geschilderten Methode die Dosisleistungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, deren Interpretation nach (II, 22) zu den Größen A und B (bzw. B^*) führt. Bei den vorliegenden Versuchen wurde die Konzentrationsabhängigkeit von A und B in einem Konzentrationsbereich von 1 : 1000 verfolgt. In den Abbildungen A 10 bis A 13 sind die nach (III, 22) berechneten Dosisleistungsabhängigkeitskurven zusammen mit den experimentell gefundenen Werten für die verschiedenen untersuchten Konzentrationen dargestellt. Einen Überblick über die relative Veränderung der Kurven mit der Konzentration vermittelt Abbildung 25; hier wurden der Übersichtlichkeit halber nur die berechneten Kurven eingezeichnet.

Als Resultat dieser Messungen sind in Tabelle 4 die ermittelten Größen A und B (bzw. B^*) in Abhängigkeit von der Konzentration zusammengestellt. Man kann sofort sehen, daß in dem untersuchten Bereich die Größe A praktisch unabhängig ist von der Chloralhydratkonzentration. Mit dem Chloralhydrat zusammenhängende Reaktionspartner spielen danach offenbar weder bei der monomolekularen Löschreaktion der Kettenträger noch bei der Bildungsreaktion der HCl-Moleküle eine Rolle.

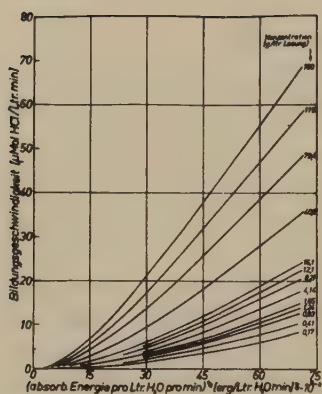


Abb. 25 Dosisleistungsabhängigkeit der Geschwindigkeit für die HCl-Bildung bei verschiedenen Konzentrationen zwischen 150 gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung (ca. 0,9 molar) und 0,17 gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung (0,001 molar) (vgl. Abb. A 10 bis A 13)

c [gr./Ltr.]	A [mmol HCl/Ltr.min]	B* [min/r]	B [Ltr H ₂ O.min/erg]
150	22,6	$2,60 \cdot 10^{-2}$	$2,96 \cdot 10^{-7}$
115	22,6	$2,02 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^{-7}$
79,4	22,6	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-7}$
40,6	22,9	$0,94 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-7}$
16,1	22,5	$0,57 \cdot 10^{-2}$	$0,65 \cdot 10^{-7}$
12,1	22,7	$0,51 \cdot 10^{-2}$	$0,57 \cdot 10^{-7}$
8,27	23,5	$0,43 \cdot 10^{-2}$	$0,49 \cdot 10^{-7}$
4,14	22,5	$0,38 \cdot 10^{-2}$	$0,43 \cdot 10^{-7}$
1,65	22,6	$0,30 \cdot 10^{-2}$	$0,34 \cdot 10^{-7}$
1,24	22,5	$0,27 \cdot 10^{-2}$	$0,31 \cdot 10^{-7}$
0,83	23,8	$0,23 \cdot 10^{-2}$	$0,26 \cdot 10^{-7}$
0,41	28,0	$0,15 \cdot 10^{-2}$	$0,18 \cdot 10^{-7}$
0,17	27,4	$0,12 \cdot 10^{-2}$	$0,13 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 4 Die Reaktionsgrößen A und B (bzw. B*) in Abhängigkeit von der Chloralhydrat-Konzentration für einen Konzentrationsbereich zwischen 150 gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung und 0,17 gr Chloralhydrat/Ltr. Lösung

2. Interpretation der Konzentrationsabhängigkeit der Größe B

Für die Größe B ergibt sich aus den Versuchen eine starke Konzentrationsabhängigkeit, deren Interpretation wir uns jetzt zuwenden wollen. Unter der modellmäßigen Annahme, daß sowohl die direkt am Chloralhydrat absorbierte Energie $\mathcal{E}_d$ als auch die am Wasser absorbierte Energie $\mathcal{E}_i$ - letztere über die Wirkung von Wasserradikalen - an der Bildung von Kettenträgern beteiligt sind, wurde die Gleichung (III, 19) für die Bildungsgeschwindigkeit der Kettenträger abgeleitet. In dieser aus energetischen Gesichtspunkten entwickelten Beziehung muß in dem Glied für die indirekte Wirkung noch ein Faktor $\mathcal{F}_{(c)}$ ergänzt werden, der berücksichtigt, daß die Ausbeute bei indirekten Wirkungen auch noch von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängt. Hiernach ergibt sich für die Bildungsgeschwindigkeit der Kettenträger unter Benützung von (III, 19) die folgende erweiterte Gleichung (III, 40):

$$(III, 40) \quad \frac{dR^+}{dt} = k_1^d \mathcal{E}_d + k_1^i \mathcal{F}_{(c)} \mathcal{E}_i = [k_1^d \alpha_c + k_1^i \mathcal{F}_{(c)} (1 - \beta_c)] \mathcal{E}_0$$

k_1^d bzw. k_1^i bedeuten hierbei die auf $\mathcal{E}_d$ bzw. $\mathcal{E}_i$ bezogenen Ausbeuten. Die ergänzte Funktion $\mathcal{F}_{(c)}$ soll der Tatsache Rechnung tragen, daß bei sehr niedriger Konzentration des gelösten Stoffes nicht mehr alle Radikale mit den gelösten Molekülen reagieren, sondern daß ein Teil von ihnen verlorengeht und deshalb die Ausbeute pro gebildetes Radikal in diesem Konzentrationsbereich absinkt. Bei hohen Konzentrationen bleibt dagegen die Anzahl der Umwandlungen pro Radikal als Zeichen dafür, daß praktisch alle Radikale durch gelöste Moleküle abgefangen werden, konstant.

Für den Radikalverlust bei niedrigen Konzentrationen wurde zunächst die Rekombination der Radikale verantwortlich gemacht (LEA), die dann auftritt, wenn in extrem verdünnten Lösungen H- und OH-Radikale zusammenstoßen, bevor sie auf ein Fremdmolekül treffen. Unter der Annahme, daß die zeitliche Verteilung der Radikale um die Bahnen der ionisierenden Teilchen durch die Gleichung von JAFFÉ beschrieben wird, wurde von LEA die Anzahl der in den Kolon-

nen rekombinierenden Radikale berechnet und tabelliert (C, 4). Wegen des Fehlens einer Dosisleistungsabhängigkeit führt man jedoch nach neuerer Auffassung (so z.B. HUTCHINSON (9)) die Abnahme der Ausbeute bei sehr niedrigen Konzentrationen nicht mehr auf Rekombinationen der Radikale untereinander zurück, sondern macht die Reaktionen der Radikale mit gelösten Verunreinigungen dafür verantwortlich.

In einer Arbeit von AUGENSTINE (3) wird dieses Problem näher untersucht. Wenn man das Verhältnis dc_1/dX der durch die Radikale X umgewandelten Moleküle eines gedachten Stoffes 1 mit der Konzentration c_1 zu der Gesamtzahl der Radikale betrachtet, die sowohl durch Zusammenstöße mit den Molekülen 1 als auch durch Zusammenstöße mit anderen vorhandenen Molekülen i der Konzentration c_i gelöscht werden, so ergibt sich für die Ausbeute pro Radikal $Y_1 = dc_1/dX$ des Stoffes 1 die folgende Gleichung:

$$(III, 41) \quad Y_1 = \frac{dc_1}{dX} = \frac{z_1 c_1 r_1}{z_1 c_1 r_1 + \sum z_i r_i c_i} \quad S_1 = k_1^i \delta(c_1)$$

Hierbei bedeute z_i die Stosswahrscheinlichkeit zwischen den Molekülen i und den Radikalen X , r_i die Löschwahrscheinlichkeit für ein Radikal X bei einem Stoß mit einem Molekül i und S_1 die Wahrscheinlichkeit für die Umwandlung eines Moleküls 1 bei einem Stoß, der gleichzeitig die Löschung des beteiligten Radikals X zur Folge hat.

Eine der obigen Gleichung (III, 41) ähnliche Beziehung wurde auch an anderer Stelle (s. z.B. LEA (C, 4)) benutzt, um die Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeute in einer Lösung zu beschreiben, in der Moleküle eines "Schutzstoffes" der Konzentration c_2 mit den Molekülen der gelösten Substanz c_1 um die Radikale konkurrieren. Der Term $\sum z_i c_i r_i$ in (III, 41) entspricht dort - unter Benutzung der gleichen Symbole wie in (III, 41) - dem Ausdruck $z_2 c_2 r_2$. Dieser beschreibt den Bruchteil der Radikale, der durch Moleküle des gelösten "Schutzstoffes" abgefangen wird und demzufolge für den beobachteten Effekt - die Umwandlung der Moleküle c_1 - verloren-

geht. In analoger Weise ist nun der Term $\sum z_i c_i r_i$ als der radikalanteil aufzufassen, der durch beliebig viele, nicht identifizierte, im Lösungsmittel vorhandene Verunreinigungen mit den Konzentrationen $c_2, \dots, c_n$ gelöscht wird.

Aus der Gleichung (III, 41) ist sofort das experimentell allgemein geläufige Ergebnis abzulesen, daß die Ausbeute bei hohen Konzentrationen c_1 konstant ist ($z_1 r_1 c_1 \gg \sum z_i r_i c_i$) und den Grenzwert $Y_0 = S_1$ annimmt. Bei kleinen Konzentrationen c_1 beschreibt Gleichung (III, 41) eine Abnahme der Ausbeute infolge der Konkurrenz der Verunreinigungen (c_i) mit dem gelösten Stoff (c_1).

Durch eine Umformung erhält die Beziehung (III, 41) für die Ausbeute eine einfachere Gestalt, in der nur noch zwei Parameter auftreten, durch die sich die Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeute für ein bestimmtes System charakterisieren läßt:

$$(III, 42) \quad Y = \frac{c_1}{c_1/S_1 + \sum c_i z_i r_i / S_1 z_1 r_1}$$

Im Anschluß an den Vorschlag von AUGENSTINE (3) soll jetzt eine Größe c^1 eingeführt werden, die der folgenden Bedingung genügt:

$$(III, 43) \quad z_1 r_1 c^1 = \sum z_i r_i c_i$$

Die Ausbeute Y ergibt sich dann unter Verwendung des Grenzwertes $S_1 = Y_0$ und der Definition (III, 43) in der einfacheren Form (III, 44):

$$(III, 44) \quad Y = Y_0 \frac{c_1}{c_1 + c^1} = k_1^1 f(c_1)$$

c^1 bedeutet nach der Definitionsgleichung (III, 43) diejenige Menge der betrachteten gelösten Substanz 1, die in bezug auf die Radikallösung denselben Effekt ausübt wie alle im Lösungsmittel enthaltenen Verunreinigungen. Die Gleichung (III, 44) stimmt dem Verlauf nach überein mit einer Funktion für die Ionenausbeute $M/N = \frac{c_1}{Pc_1 + Q}$ (P, Q sind freie Konstanten), wie sie schon vor längerer

Zeit von anderen Autoren mit Erfolg zur Deutung der Ausbeuteabnahme bei kleinen Konzentrationen herangezogen wurde (s. z. B. DALE, GRAY und MEREDITH (4)).

Die Gültigkeit der Gleichung (III, 44) für ein untersuchtes System kann leicht nachgeprüft werden, indem man den Kehrwert $1/Y$ der Ausbeute gegen den Kehrwert der Konzentration $1/c_1$ aufträgt; dabei muß sich nach (III, 44) eine Gerade ergeben. Die Größe c^1 entspricht dem Abszissenwert, der dem Ordinatenwert $2/Y_0$ zuzuordnen ist.

Hier soll noch eine andere Formel für die Abhängigkeit der Ausbeute von der Konzentration erwähnt werden, die auf halbempirischem Wege von MINDER (11-12) gefunden wurde. Aus der Forderung, daß die Änderung der Ionenausbeute ΔY in einem Konzentrationsintervall Δc in der Nähe von $c = 0$ proportional ist der maximalen Ausbeute Y_0 ($dY/dc|_{c=0} = \beta \cdot Y_0$) und daß bei großen Konzentrationen die Ausbeute konstant bleibt ($dY/dc = 0$ für große c), leitet MINDER die folgende Gleichung für die Ionenausbeute Y als Funktion der Konzentration c ab:

$$(III, 45) \quad Y = Y_0 (1 - c^{-\beta c})$$

Eine genauere Betrachtung zeigt, daß die Gleichungen (III, 44) und (III, 45) bei kleinen und großen Konzentrationen in erster Näherung den gleichen Kurvenverlauf beschreiben. Der Kehrwert der Größe β (nach MINDER) mit der Dimension einer Konzentration entspricht dabei der in (III, 43) eingeführten Konzentration c^1 an gelöster Substanz, die in bezug auf die Radikallöschung die gleiche Wirkung ausübt wie alle im Lösungsmittel enthaltenen Verunreinigungen. Obwohl sich die von MINDER eingeführten Größen in die reaktionskinetisch begründeten Vorstellungen von AUGENSTINE einordnen lassen, dürfte die Formel (III, 45) selbst - wegen der ihr zu Grunde liegenden sehr formalen Annahmen - nur sehr schwer reaktionskinetisch zu begründen sein. Die Beziehung (III, 45) ist somit gegenüber (III, 44) nur als gute halbempirische Näherung zu werten.

Bei den Erörterungen im ersten Teil dieses Abschnittes ergab sich für die Bildungsgeschwindigkeit der Kettenträger dR^+/dt die folgende Gleichung (III, 40):

$$(III, 40) \quad \frac{dR^+}{dt} = k_1^d \delta_d + k_1^i \mathcal{F}(c) \delta_i = [k_1^d \alpha c + k_1^i \mathcal{F}(c)(1-\beta c)] \delta_0$$

Nachdem mit Gleichung (III, 44) auch die Funktion $\mathcal{F}(c)$ bekannt ist, kann die Größe $B = 8k_b K(c)/k_m^2$ - die bisher unter Benutzung der Abkürzung $K(c)$ nur bei konstanter Konzentration betrachtet wurde - mit Hilfe von (III, 40) ausführlicher folgendermaßen formuliert werden:

$$(III, 46) \quad B = \frac{8k_b}{k_m^2} \left[k_1^d \alpha c + k_1^i \frac{c}{c + c^1} (1 - \beta c) \right]$$

α und B in Gleichung (III, 46) sind bekannt, $\frac{8k_b}{k_m^2} k_1^d$, $\frac{8k_b}{k_m^2} k_1^i$ und c^1 ergeben sich aus den experimentellen Werten von B in Abhängigkeit von der Konzentration.

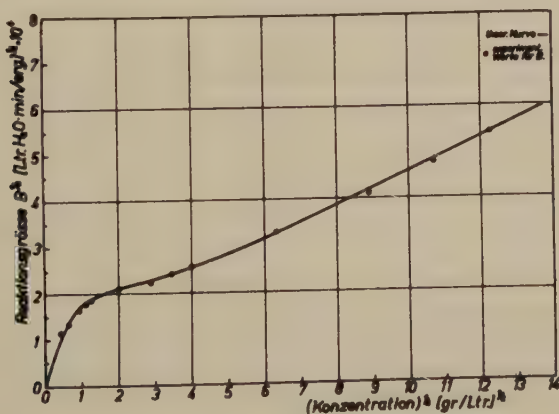


Abb. 26 Die Reaktionsgröße B als Funktion der Konzentration
..... Meßwerte _____ theoretisch berechnete Kurve

In Abbildung 26 ist die nach der obigen Formel (III, 46) theoretisch berechnete Kurve zusammen mit den aus den Messungen bekannten Werten von B (Tabelle 4) dargestellt. Um auf der Abszisse den großen untersuchten Konzentrationsbereich besser zur Geltung bringen zu können, wurde auf der x-Achse nicht die Konzentration c sondern $c^{1/2}$ aufgetragen. Der berechneten Kurve, die im untersuchten Konzentrationsbereich sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt, wurden die folgenden Werte für die Konstanten zu Grunde gelegt (s. Tabelle 5):

$$c^1 = 0,48 \text{ gr Chloralhydrat/Ltr.}$$

$$\frac{8k_b}{k_m} \cdot \frac{1}{2} k_1^d = 3,38 \cdot 10^{-7} \text{ Ltr. Lös. min/erg}_d$$

$$\frac{8k_b}{k_m} \cdot \frac{1}{2} k_1^i = 0,38 \cdot 10^{-7} \text{ Ltr. Lös. min/erg}_i$$

Durch Multiplikation dieser Größen mit dem Parameter $A = \frac{k_2 k_m}{4 k_b} = 22,6 \mu\text{Mol HCl/Ltr. Lösung min.}$, der sich im untersuchten Konzentrationsbereich als konzentrationsunabhängig zeigte (Tabelle 4), kann man die pro Einheit der am Wasser bzw. Chloralhydrat absorbierten Energie gebildete Menge HCl berechnen:

$$(III, 47) \quad \frac{8k_b}{k_m} \cdot \frac{1}{2} k_1^{d(i)} \cdot \frac{k_2 k_m}{4 k_b} = \frac{2k_2}{k_m} k_1^{d(i)}$$

Die Werte der Größen (III, 47) sind bezogen auf 100 eV absorbierte Energie in Tabelle 5 dargestellt.

Das Ergebnis zeigt erwartungsgemäß, daß die am Wasser absorbierte Energie - die nach Voraussetzung über die im Wasser erzeugten Radikale zur Bildung von Kettenträgern führt - mit einer wesentlich kleineren Ausbeute an der Reaktion beteiligt ist als die direkt am Chloralhydrat absorbierte Energie.

$A = \frac{k \cdot k_m}{4k_b}$	[$\mu\text{Mol HCl/Ltr.min}$]	22,6
$\frac{vk_b k_1^2}{(k_m)^2}$	[LtrLsg.min/erg _d]	$3,38 \cdot 10^{-7}$
$\frac{k_c k_1^2}{k_m}$	[Moleküle HCl/100eV]	376
$\frac{vk_b k_1^2}{(k_m)^2}$	[LtrLsg.min/erg ₁]	$0,38 \cdot 10^{-7}$
$\frac{k_c k_1^2}{k_m}$	[Moleküle HCl/100eV ₁]	42,7

Tabelle 5 Ausbeutewerte für die direkt am Chloralhydrat (erg_d) und die am Wasser absorbierte Energie (erg₁)

Zusammenfassung

Als Beitrag zur Interpretation des Wirkungsmechanismus' ionisierender Strahlen bei biologischen und chemischen Systemen wird in der vorliegenden Arbeit die Bedeutung von zeitabhängigen Sekundärvorgängen für den Strahleneffekt behandelt und die Möglichkeit ihrer Aufklärung mittels Versuchen mit impulsmodulierter Strahlung diskutiert. Die Beziehungen zwischen dem Reaktionsmechanismus, der Dosisleistungsabhängigkeit der Ausbeutefunktion unter kontinuierlicher Bestrahlung und dem Verhalten des Systems unter nichtstationären Bedingungen werden erläutert.

Als charakterisierende Größen für die zeitabhängigen Sekundärvorgänge treten in den einzelnen Theorien zur Beschreibung von Strahlenwirkungen (Treffertheorie, Reaktionskinetik) "Zeitkonstanten" auf. Während ihre Einführung in die Formeln der Treffertheorie nur auf Grund von Zusatzannahmen möglich ist, ergeben sie sich in der reaktionskinetischen Beschreibungsweise zwangsweise aus dem Reaktionsmechanismus. Für Kettenreaktionen unter Beteiligung einer bimolekularen Kettenabschlußreaktion wird der Zusammenhang zwischen Reaktionsmechanismus, Dosisleistungsabhängigkeit der Ausbeute und "Zeitkonstante" ausführlich besprochen. Die Diskussion der biophysikalisch besonders wichtigen Reaktionen in verdünnten wässrigen Lösungen ("indirekte Wirkungen") zeigt, daß eine nichtlineare Dosisleistungsabhängigkeit der Ausbeutefunktion hier nur bei extrem hohen Dosisleistungen zu erwarten ist.

Versuche mit impulsmodulierter ionisierender Strahlung können in zweifacher Hinsicht zu Aussagen über die Sekundärreaktionen herangezogen werden:

1. Die Frequenz-Effekt-Kurve (Abhängigkeit des Effektes von der Impulsfolgefrequenz bei gleichbleibender mittlerer Dosisleistung) ergibt die "Zeitkonstante" der Reaktion. Die Messung dieser Kurve ist an keine Voraussetzung bezüglich der Meßmethode gebunden.
2. Bei kontinuierlich während der Bestrahlung meßbaren Reaktionen liefert die Verfolgung der nichtstationären Vorgänge ("Übergangsfunktionen") unter Impulsbestrahlung neben den "Zeitkonstanten" gleichzeitig noch eine leicht auswertbare Aussage über den Reaktionsmechanismus.

Für ein Zweitreffermodell mit zeitlicher Kopplung zwischen den Einzeltreffern und das bezüglich seiner Dosisleistungsabhängigkeit bereits früher diskutierte reaktionskinetische Modell (Kettenreaktion) wird der Verlauf der Frequenz-Effekt-Kurven angegeben. Bei dem reaktionskinetischen Modell wird hierzu eine elektrische Analogieschaltung zu Hilfe genommen, die denselben Differentialgleichungen gehorcht, wie die zu Grunde gelegte chemische Reaktion. Durch Einführung von zwei Parametern als Bezugsgrößen (σ_m oder Q und σ_b bzw. σ'_b) können aus den angegebenen Kurven die Frequenz-Effekt-Kurven für Reaktionen mit beliebigen Konstanten durch einfache Transformationen abgeleitet werden.

Die Diskussion der "Übergangsfunktionen" zeigt, daß diese Untersuchungsmethode nicht nur bei reversiblen Strahlenwirkungen, sondern gleichermaßen auch bei irreversiblen Strahlenwirkungen zu Schlüssen über den Reaktionsmechanismus heranzuziehen ist. Für ein spezielles Beispiel wird der Verlauf der "Übergangsfunktionen" berechnet.

Experimentelle Untersuchungen an einem strahlenchemischen System (wässrige Lösung von Chloralhydrat) sollen die obigen Darstellungen belegen. Im einzelnen wurden die folgenden Messungen durchgeführt und die entsprechenden Ergebnisse mitgeteilt:

1. Die Dosisleistungsabhängigkeit der HCl-Bildungsgeschwindigkeit bei kontinuierlicher Bestrahlung einer wässrigen Chloralhydratlösung folgt einer Beziehung der folgenden Form:

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_s = A \left[\sqrt{1 + B^* J} - 1 \right]$$

Ein dieser Gleichung zu Grunde liegender, möglicher Reaktionsmechanismus wird angegeben.

2. Es wird eine Methode zur Messung der "Übergangsfunktionen" aufgezeigt, mit der die Anlauf- und Abklingvorgänge der Reaktionsgeschwindigkeit unter Impulsbestrahlung verfolgt wurden. Die Analyse der Anlaufvorgänge ergab eine Kurvenform, die durch den oben postulierten Mechanismus beschrieben wird. Die Deutung des Verlaufs der Abklingfunktionen konnte hingegen mit den vorliegenden Informationen nur formal durchgeführt werden. Die ermittelten Reaktionsgrößen werden mitgeteilt.
3. Die Messung der Frequenz-Effekt-Kurve, deren Interpretation auf der Grundlage der beschriebenen Analogieuntersuchungen erfolgt, führt zu Resultaten, die qualitativ und quantitativ mit den Ergebnissen der Versuche unter nichtstationären Bedingungen übereinstimmen.
4. Experimente bei verschiedenen Temperaturen zwischen 12° C und 50° C geben Aufschluß über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgrößen. Ihre Auswertung nach der Gleichung von Arrhenius ergibt die Aktivierungsenergien für die einzelnen Prozesse.
5. Auf Grund der vorliegenden Meßergebnisse und deren Interpretation wurde eine Dosisleistungsabhängigkeitskurve für eine Temperatur von $T = 25^\circ \text{C}$ berechnet. Der Vergleich dieser Kurve mit den Ergebnissen anderer Autoren zeigte eine gute Übereinstimmung der Resultate.

6. Die Messung der Konzentrationsabhängigkeit für die Geschwindigkeit der HCl -Bildung über einen Konzentrationsbereich von $1 : 10^3$ sowie deren Interpretation führt zu einer Trennung der Wirkungsweise der am Wasser und am Chloralhydrat absorbierten Energie. Die Ausbeuten, mit denen die am Wasser und am Chloralhydrat absorbierten Energieanteile zur HCl -Bildung beitragen, werden mitgeteilt.

V. Teil

Anhang

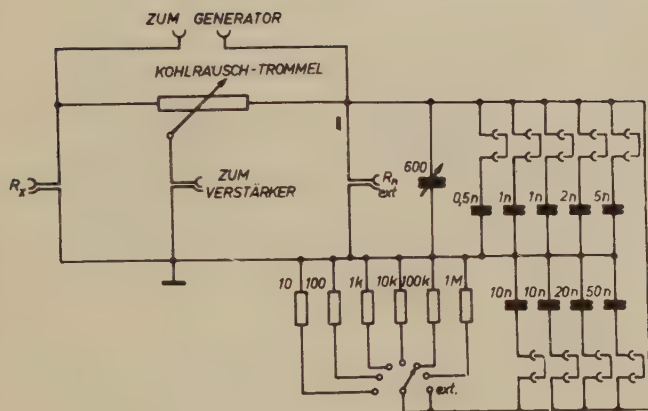


Abb. A1 Schaltbild der Niederfrequenz-Brücke (nach SCHMIDT).

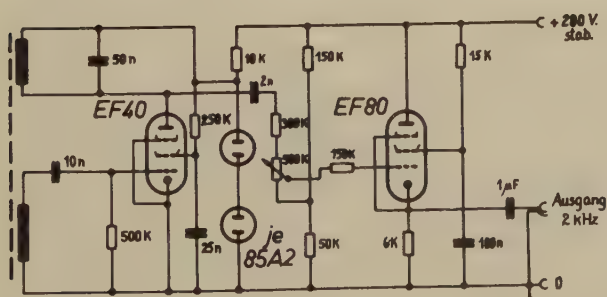


Abb. A2 Niederfrequenz-Generator für 2 kHz.

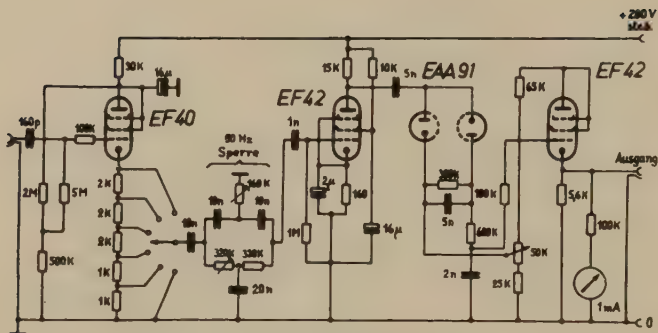


Abb. A3 Demodulator mit 50 Hz-Sperre (nach SCHMIDT).

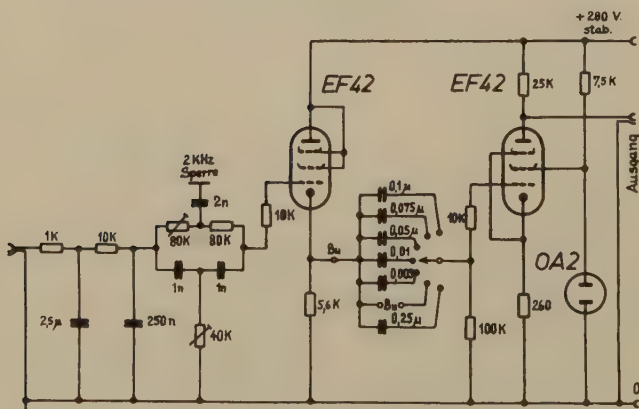


Abb. A4 Endverstärker mit 2 kHz-Sperre und Differenzierglied.

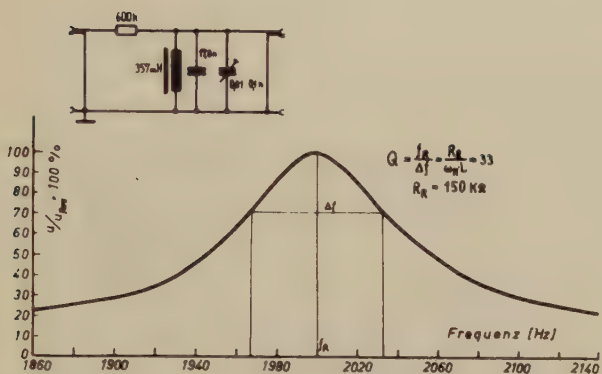


Abb. A5 2 kHz-Schwingkreisfilter mit Resonanzkurve.

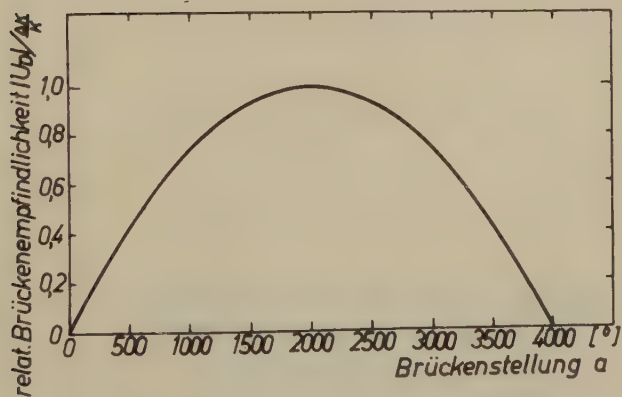


Abb. A6 Relative Empfindlichkeit der Niederfrequenz-Brücke (siehe Abb. A1) in Abhängigkeit von der Brückenstellung (normiert, maximale Empfindlichkeit = 1).

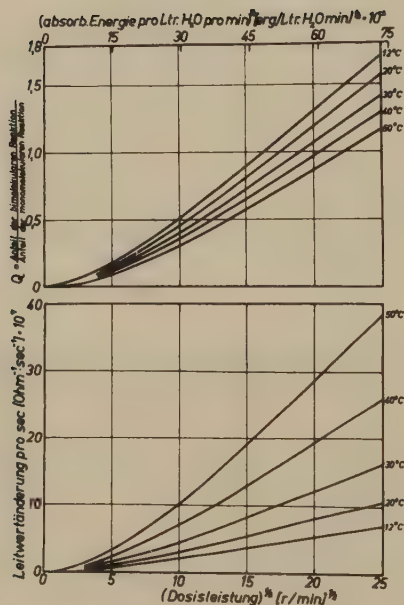


Abb. A7 Dosisleistungsabhängigkeit der Leitwertänderung pro sec bei Bestrahlung wässriger Chloralhydratlösungen ($c = 150$ gr Chloralhydrat/Ltr Lösung) im Temperaturbereich zwischen 12°C und 50°C sowie die daraus berechneten Kurven für die Q-Werte (Verhältnis von bimolekularer zu monomolekularer Löschreaktion, vergl. Gleichung (II, 14)).

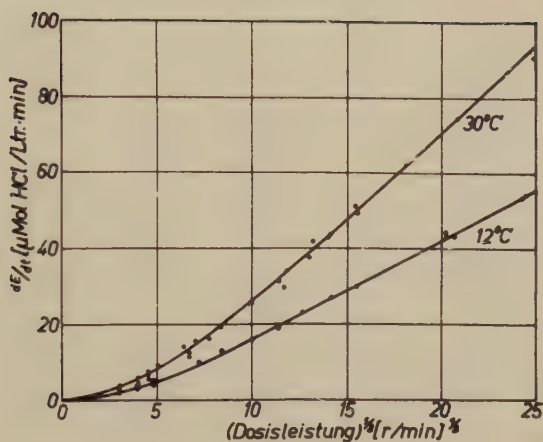


Abb. A8 - A9 Experimentelle Werte für die Geschwindigkeit der HCl-Bildung im stationären Zustand ($\frac{dE}{dt}$) als Funktion der Dosisleistung sowie die theoret. berechneten Kurven für Temperaturen von 12°C, 30°C, 40°C und 50°C ($c = 150$ gr Chloralhydrat pro Ltr. Lösung).

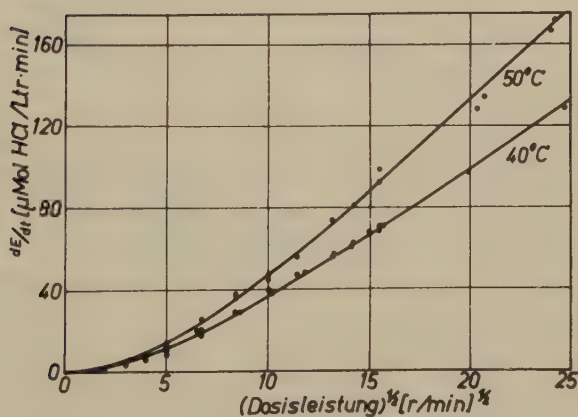


Abb. A9

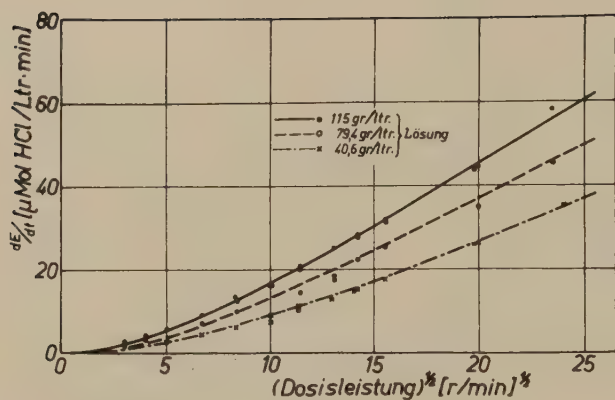


Abb. A10 -A13 Experimentell bestimmte Dosisleistungsabhängigkeit der Geschwindigkeit für die HCl-Bildung ($\frac{dE}{dt}$) bei verschiedenen Konzentrationen ($T^S = 20^\circ C$) im Vergleich zu den entsprechenden theoretisch berechneten Kurven.

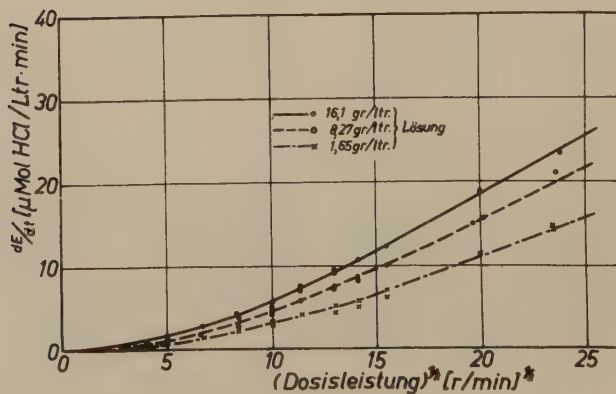


Abb. A11

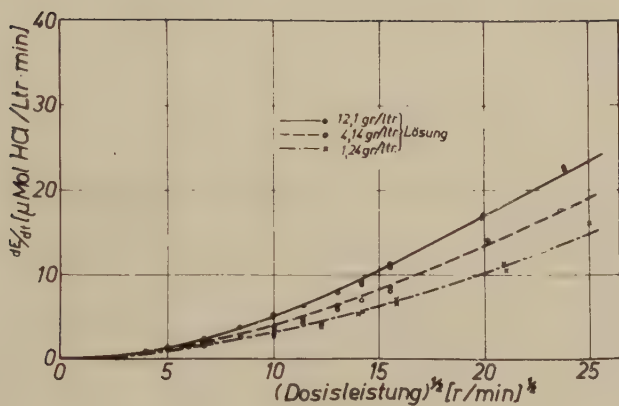


Abb. A12

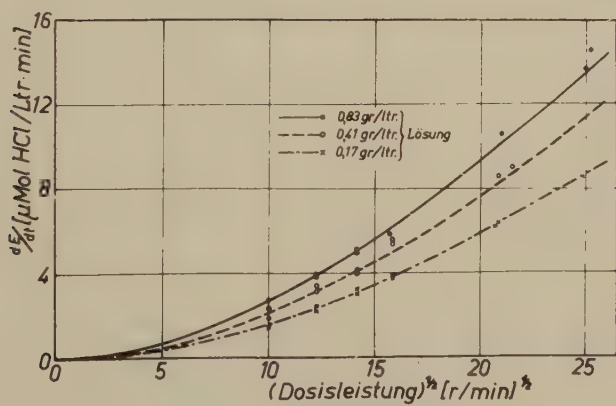


Abb. A13

VI. T e i l

Literaturverzeichnis

Kapitel A

Literatur zum I. und II. Teil

- (1) ALLSOPP, C.B.: Radiation Chemistry in Relation to Radiobiology. Brit.J.Radiol. 24 (1951) 413.
- (2) BRIERS, F., D.L.CHAPMAN a. E.WALTERS: The Influence of Intensity of Illumination on the Velocity of Photochemical Changes. The Determination of the Mean Life of a Hypothetical Catalyst. J.Chem.Soc. (1926) 562.
- (3) BURNETT, G.W. a. H.W.MELVILLE: Velocity Coefficients for Polymerization Processes. Proc.Roy.Soc. A 189 (1947) 456.
- (4) BURNETT, G.W. a. W.W.WRIGHT: The Photosensitized Polymerization of Vinyl Chloride in Tetrahydrofuran Solution. II Theory of Intermittent Illumination for Simultaneous Monomer and Mutual Termination. Proc.Roy.Soc. A 221 (1954) 37.
- (5) BURNS, G.W. a. F.S.DAINTON: Two Factors Affecting the Use of the Rotating Sector in Photochemical Experiments. Transact.Paraday Soc. 46 (1950) 411.
- (6) BURTON, M.: Elementary Processes in the Radiation Chemistry of Water and Implications for Radiobiology. Brit.J.Radiol. 24 (1951) 416.
- (7) BURTON, M., J.L.MAGEE a. A.M.SAMUEL: Excited Molecule Theory of Radiation Chemistry of Liquids. J.Chem.Phys. 20 (1952) 760.
- (8) DAINTON, F.S.: A Review of the Evidence for the Production of Free Radicals in Water Consequent on the Absorption of Ionizing Radiations. Brit.J.Radiol. 24 (1951) 428.
- (9) DAINTON, F.S.: Radiation Chemistry in Retrospect and Prospect. Brit.J.Radiol. 31 (1958) 645.
- (10) DIECKMANN, C.: Wirkung einer ultrafraktionierten Elektronenstrahlung auf Bakterien. Strahlentherapie 92 (1953) 39.
- (11) DIECKMANN, C., D.HOFMANN, R.K.KEPP u. K.MÜLLER: Treffertheoretische Deutung der Wirkungsweise ultrafraktionierter Strahlung. Strahlentherapie 92 (1953) 43.
- (12) DITTRICH, W.: Indirekte Strahlenwirkung und zeitliche Dosisverteilung. Zschr.Naturforsch. 8b (1953) 10.
- (13) DITTRICH, W.: Reversible Treffer. Zschr.Naturforsch. 12b (1957) 536.

- (14) FASSBENDER, F. u. B.SERAPHIN: Über An- und Abklingen der Photo-leitfähigkeit von Cds-Einkristallen. Ann.Phys.6 10 (1952) 374.
- (15) GHORMLEY, J.H.: Lifetime of Intermediates in water Subjected to Electron Irradiation. Rad.Res. 5 (1956) 169.
- (16) HARDER, D.: Über die Wirkung von Elektronenstrahlen auf das Luciferase-System der Leucht Bakterien. Dissertation, Frankfurt a.M. 1957.
- (17) HOFMANN, D. u. K.MÜLLER: Über die Wirkung einer ultrafraktionierten Radium-Beta-Strahlung auf einzellige Eier von Ascaris Megalo-cephala. Strahlentherapie 95 (1954) 296.
- (18) HOFMANN, D. u. K.MÜLLER: Mitteilungen über erweiterte Untersu-chungen des biologischen Effektes ultrafraktionierter Bestrah-lungen. Strahlentherapie 96 (1955) 403.
- (19) HOFMANN, D. u. R.K.KEPP: Bisherige Ergebnisse über die Wirkung ultrafraktionierter Strahlung. 1.Mitteilung. Strahlentherapie 97 (1955) 64.
- (20) HOFMANN, D. u. R.K.KEPP: Bisherige Ergebnisse über die biologische Wirkung ultrafraktionierter Strahlung. 2.Mitteilung. Über die Auswirkung der Ultrafraktionierung auf die Tumorelektivität. Strahlentherapie 98 (1955) 543.
- (21) HOFMANN, D.: Bisherige Ergebnisse über die biologische Wirkung ultrafraktionierter Strahlung. 3.Mitteilung. Über das Verhalten des Protrahierungsfaktors bei Ultrafraktionierung. Strahlen-therapie 98 (1955) 552.
- (22) HUBER, W.: Ergebnisse und Analyse unterschiedlicher Mechanismen der Strahlenwirkung bei einigen biologischen Systemen. Natur-wissenschaften 38 (1951) 21.
- (23) HUG, O. u. I.WOLF: Verhalten eines Fermentsystems unter und nach Röntgenbestrahlung. Sdb. zur Strahlentherapie Bd. 35 (1955) 209 "Strahlenforschung und Strahlenbehandlung".
- (24) HUG, O. and I.WOLF: Kinetics of Open Systems Applied in Radiation Biology. In: Progress in Radiobiology. Oliver and Boyd, Edinburgh-London 1956, p. 23.
- (25) HUG, O.: Abhängigkeit der Strahlenwirkung von der zeitlichen Dosisverteilung. In: B.Rajewsky: Wissenschaftliche Grundlagen des Strahlenschutzes. G.Braun, Karlsruhe 1957, S. 239.
- (26) HUTCHINSON, F.: Reduced Yield in Dilute Solutions Irradiated at Very High Dose-Rates. Rad.Res. 2 (1958) 13.
- (27) KELLER, M.: Röntgenleitfähigkeit amorpher Selen-Schichten und ihre Anwendung in der Röntgenbildverstärkung. Dissertation, Stuttgart 1955.
- (28) KEPP, R.K. u. K.MÜLLER: Zur Frage der physikalischen Erklärung verschiedener Zeitfaktorwirkungen an biologischen Objekten. Strahlentherapie 88 (1952) 139.

- (29) KEPP, R.K.: Zusammenhänge zwischen Ionisationsdichte und Zeitfaktorwirkung. Strahlentherapie 92 (1953) 590.
- (30) KRENZ, F.H.: On the Mechanism of Indirect Action. J.Chim.phys. 48 (1951) 237.
- (31) LEA, D.E.: A Theory of the Action of Radiations on Biological Materials Capable of Recovery. Part.I: Time-Intensity Factor. Brit.J.Radiol. 11 (1938) 409.
- (32) LEA, D.E.: The Action of Radiations on Dilute Aqueous Solutions: The Spatial Distribution of H and OH. Brit.J.Radiol., Suppl. Nr. 1 (1947) 59.
- (33) LOTZ, A.P.: Eine Anordnung zur Erzeugung ultrafraktionierter Röntgenstrahlung. Diplom-Arbeit Frankfurt a.M. 1958.
- (34) LOTZ, A.P. u. K.SCHMIDT: Die Ultrafraktionierung ionisierender Strahlen als biophysikalische Untersuchungsmethode. Strahlentherapie 110 (1959) 223.
- (35) LOTZ, A.P. u. K.SCHMIDT: in Vorbereitung
- (36) MINDER, W.: Radiation Chemistry on Organic Halogen Compounds. Brit.J.Radiol. 24 (1951) 435.
- (37) MÜLLER, K. u. O.HASE: Die Bedeutung der Ultrafraktionierung für den biologischen Effekt bei Ultrafraktionierung. Strahlentherapie 92 (1953) 33.
- (38) NORRISH, R.G.W.: Photochemische Vorgänge bei sehr hoher Lichtintensität. Zschr.f.Elektrochemie 56 (1952) 705.
- (39) NOYES, W.A. a. P.A.LEIGHTON: The Photochemistry of Gases. Reinhold Publishing Corp., New York 1941, p. 202.
- (40) OEHLERT, G.: Wirkung einer ultrafraktionierten Radium-Beta-Strahlung auf die Wurzelspitzenzellen von Hordeum Vulgare. Strahlentherapie 95 (1954) 291.
- (41) PAULY, H. u. B.RAJEWSKY: Die Beeinflussung der Gewebeatmung durch Röntgenstrahlen. Strahlentherapie 99 (1956) 383.
- (42) PAULY, H. u. B.RAJEWSKY: The Effect of X-Radiation on Metabolism and on Enzyms. In: Progress in Radiobiology. Oliver and Boyd, Edinburgh-London, 1956, p. 32.
- (43) RAJEWSKY, B. u. H.DÄNZER: Eine Erweiterung der statistischen Theorie der biologischen Strahlenwirkung. Teil 1 und 2. Zschr.Physik 89 (1934) 412 und 423.
- (44) RAJEWSKY, B., H.HOBITZ u. D.HARDER: Biologische Grundlagen der Röntgentherapie. In: Handbuch der Haut- und Geschlechtskrankheiten. Springer Verlag Berlin 1959, S. 86.

- (45) RICE, O.R.: The Effect of Intermittent Light on a Chain Reaction with Bimolecular and Unimolecular Chain-Breaking Steps. J.Chem.Phys. 10 (1942) 440.
- (46) SANGSTER, M.: Ein Versuch zur direkten Registrierung von Reaktionsradikalen in der flüssigen Phase. In: Ergebnisse 7. Internationaler Congress für Radiologie, Kopenhagen 1953. Verlag Urban & Schwarzenberg München 1955, S. 29.
- (47) SCHMIDT, K.: Über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers bei Röntgenbestrahlung. Dissertation Frankfurt a.M. 1960.
- (48) SHEPP, A.: Rate of Recombination of Radicals. I.A. General Sector Theory; A Correction to the Methyl Radical Recombination Rate. J.Chem.Phys. 24 (1956) 939.
- (49) SIX, E.: Die Treffertheorie der indirekten Wirkung. Diffusion von Energieträgern bei der Wirkung biologisch aktiver Substanzen und Energiedepots. Diplom-Arbeit Frankfurt a.M. 1949.
- (50) SUTTON, H.C. a. J. Rotblat: Dose-Rate Effects in Radiation-Induced Chemical Reactions. Nature 180 (1957) 1332.
- (51) WEISS, J.: Radiochemistry of Aqueous Solutions. Nature 155 (1944) 748.
- (52) WEISS, J.: Biological Action of Radiations. Nature 157 (1946) 584.
- (53) WITTE, E.: Ultrafraktionierung. I. Mitteilung. Experimentelle Untersuchungen über den biologischen Effekt intermittierender Röntgenbestrahlung. Strahlentherapie 82 (1950) 209.
- (54) WITTE, E. u. R. SIGMUND: Ultrafraktionierung. 2. Mitteilung. Weitere experimentelle Untersuchungen über den biologischen Effekt intermittierender Röntgenbestrahlung. Strahlentherapie 88 (1952) 384.
- (55) WITTE, E.: Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung intermittierender verabfolgter ionisierender Strahlen. Strahlentherapie 89 (1953) 586.
- (56) WITTE, E.: Über die Erzeugung von Röntgenimpulsen bis zur Größe eines einzelnen Photons. Strahlentherapie 97 (1955) 575.
- (57) ZIMMER, K.G.: The Development of Quantum Biology During the Last Decade. Acta Radiol. 46 (1956) 595.

Kapitel B

Literatur zum III. Teil

- (1) ALBERS-SCHÖNBERG: Die Röntgentechnik, Georg Thieme-Verlag, Leipzig 1941
- (2) ANDREWS, H.L. a. P.A.SHORE: X-Ray Dose Determination with Chloral-Hydrate. J.Chem.Phys. 18 (1950) 1165.
- (3) AUGENSTINE, L.: Indirect Inactivation of Macromolecules in Solution by Ionizing Radiation. A Method of Analysis. Rad.Res. 10 (1959) 89.
- (4) DALE, W.M., L.H.GRAY a. W.J.MEREDITH: The Inactivation of an Enzyme (Carboxypeptidase) by X- and Alpha-Radiation. Phil. Transact.Roy.Soc. A242 (1949) 33.
- (5) FREEMAN, G.R., A.B.VAN CLEAVE a. J.W.T.SPINKS: Irradiation of One Molar Aqueous Chloral-Hydrate Solution with Co^{60} -Gamma-Rays and Betatron X-Rays. Can.J.Chem. 31 (1954) 1168.
- (6) FREEMAN, G.R., A.B.VAN CLEAVE a. J.W.T.SPINKS: Irradiation of Aqueous Chloral-Hydrate Solutions with Co^{60} -Gamma-Rays. Average Lifetime of the Free Radical Chains. Can.J.Chem. 32 (1954) 522.
- (7) HUMMEL, R.W., A.B.VAN CLEAVE a. J.W.T.SPINKS: Irradiation of Chloroform-Water Systems with Co^{60} -Gamma-Rays and Betatron X-Rays. Can.J.Chem. 32 (1954) 522.
- (8) HUMMEL, R.W., G.R.FREEMAN, A.B.VAN CLEAVE a. J.W.T.SPINKS: Co^{60} Rotating Sector Method Applied to Reactions Induced by Co^{60} . Science 119 (1954) 159.
- (9) HUTCHINSON, F. a. D.A.ROSS: Some Kinetics of the Indirect Effect of Ionizing Radiation on Aqueous Solutions. Rad.Res. 10 (1959) 477.
- (10) LANDOLT-BJÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen. Springer-Verlag, Berlin 1923, V. Auflage S 1095 u. 1087.
- (11) MINDER, W.: Bestrahlungsergebnisse an organischen Lösungen. Radiol.Clin. 19/20 (1950/51) 277.
- (12) MINDER, W.: Irradiation de Solutions Alcooliques aux Rayons X. J.Chim.Phys.et de Physico Chimie Biologique 48 (1951) 423.
- (13) NIKOLSKI, B.P.: Handbuch des Chemikers, Band VI. VEB Verlag Technik, Berlin 1957, S. 300.
- (14) SPIERS, F.W.: Radiation Units and Theory of Ionization Dosimetry. In: G.J.Hine, G.L.Brownell: Radiation Dosimetry. Academic P.Inc. Pub., New York 1956.

Kapitel C

Zusammenfassende Werke zu den hier behandelten Problemen

- (1) BACQ, Z.M.; F.ALEXANDER u. H.J.MAURER: Grundlagen der Strahlenbiologie. Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1958.
- (2) BENSON, S.W.: The Foundations of Chemical Kinetics. Mc Graw Hill Book Company Inc, New York 1960.
- (3) HOLLAENDER, A.: Radiation Biology. Volume I: High Energy Radiation. Mc Graw Hill Book Company Inc, New York 1954.
- (4) LEA, D.E.: Actions of Radiations on Living Cells. At the University Press, Cambridge 1955.
- (5) MOHLER, H.: Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen (Radiation Chemistry). H.R.Sauerländer & Co., Aarau und Frankfurt a.M. 1958.
- (6) RAJEWSKY, B. u. M.SCHÖN: Biophysik Teil I und Biophysik Teil II. Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939-1946. Band 21-22 der Fiat Review of German Science. Disterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1948.
- (7) RAJEWSKY, B.: Strahlendosis und Strahlenwirkung. Tafeln und Erläuterungen, Unterlagen zum Strahlenschutz. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1956.
- (8) SOMMERMEYER, K.: Die Entwicklung der Treffertheorie seit dem Jahre 1946 unter besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung auf die biologische Wirkung energiereicher Strahlen. In: Strahlenbiologie, Strahlentherapie, Nuklearmedizin und Krebsforschung. Ergebnisse 1952-1958. Herausgegeben von H.R. Schinz, H.Holthusen, H.Langendorff, B.Rajewsky, G.Schubert. Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1959.
- (9) TIMOFEEFF-RESSOVSKY, N.W. u. G.Zimmer: Biophysik Band I. Das Trefferprinzip in der Biologie. S.Hirzel Verlag, Leipzig 1947.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. B. RAJEWSKY,
danke ich herzlich für die Anregung zu diesen Untersuchungen
sowie die jederzeit gewährte Unterstützung, die er meiner Arbeit,
mir aber auch persönlich zuteil werden ließ.

Herrn Dr. K. HEUSS danke ich für viele fruchtbare Diskussionen
und Ratschläge. Mein Dank gilt außerdem in besonderem Maße
Herrn Dr. K. SCHMIDT, der mich nicht nur beim Aufbau der Meß-
anordnung unterstützte und mir einen Teil der von ihm konstru-
ierten Geräte bereitwilligst zur Verfügung stellte, sondern mich
auch bei allen auftretenden Schwierigkeiten tatkräftig beraten hat.

Lebenslauf

Am 1. März 1933 wurde ich als Sohn des Verwaltungs-Beamten Hermann Lotz und dessen Ehefrau Anna Maria, geb. Sahm, in Seligenstadt/Hessen geboren. Nach dem Besuch der Grundschule in Seligenstadt von Ostern 1939 bis Herbst 1943 trat ich in die Einhardtschule, Realgymnasium für Jungen in Seligenstadt, ein. Ostern 1950 verließ ich diese Anstalt und wechselte an das Realgymnasium in Groß-Umstadt über, wo ich Ostern 1952 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommer-Semester 1952 begann ich das Studium der Physik an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt a.M. An dieser Universität legte ich am 2. November 1954 die Vordiplom-Prüfung als Physiker ab. Im Winter 1955/56 trat ich in das Max-Planck-Institut für Biophysik in Frankfurt a.M. ein. An diesem Institut fertigte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. B. RAJEWSKY meine Diplom-Arbeit über das folgende Thema an: Eine Anordnung zur Erzeugung ultrafraktionierter Röntgenstrahlung. Die Diplom-Prüfung für Physiker legte ich am 28. Februar 1958 ab.

Nach der Diplom-Prüfung verblieb ich weiter am Max-Planck-Institut für Biophysik und führte dort in den Jahren 1958-1961 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. B. RAJEWSKY die vorliegende Dissertation durch.

